



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

VYSOKOTEPLTNÍ ZKŘEHNUTÍ FERITICKÉ 14%CR ODS OCELI V TAVENINÁCH OLOVA

HIGH-TEMPERATURE EMBRITTLEMENT OF 14%CR ODS FERRITIC STEEL IN LIQUID LEAD
ENVIRONMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. EVA DOHNALOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. HYNEK HADRABA, Ph.D.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2010/11

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Eva Dohnalová

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vysokoteplotní zkřehnutí feritické 14%Cr ODS oceli v taveninách olova

v anglickém jazyce:

High-temperature embrittlement of 14%Cr ODS ferritic steel in liquid lead environment

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Feritické oceli zpevněné disperzí oxidických částic (oxide dispersion strengthened - ODS) jsou uvažovány jako primární konstrukční materiál chladicího okruhu rychlých jaderných reaktorů IV. generace jako jsou reaktory chlazené tekutým olovem (lead cooled fast reactor - LFR), nebo podkritické jaderné reaktory moderoované protonovým urychlovačem (accelerator driven systems - ADS). Poškození mikrostruktury ODS oceli a následná degradace mechanických vlastností je v případě tohoto použití způsobena vedle radiačního a vysokoteplotního zkřehnutí také kontaktem tekutého kovu s povrchem oceli způsobujícího korozní napadení a jev zkřehnutí za přítomnosti tekutého kovu (liquid metal embrittlement - LME). Cílem práce bude popsat vliv vysokoteplotní expozice, korozního napadení povrchu a jevu zkřehnutí za přítomnosti tekutých kovů na lomové a deformační vlastnosti ODS oceli Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y2O3.

Cíle diplomové práce:

- popsat vliv dlouhodobé teplotní zátěže při 650°C/1000h na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti ODS oceli Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y2O3
- popsat vliv korozního napadení povrchu v tavenině Pb a Pb/Bi na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti ODS oceli Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y2O3
- popsat vliv zkřehnutí za přítomnosti tekutých kovů na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti ODS oceli Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y2O3

Seznam odborné literatury:

- [1] J. Zhang: A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth. Corrosion Science 51 (2009) 1207-1227.
- [2] J. Zhang, N. Li: Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion. Journal of Nuclear Materials 373 (2008) 351-377.
- [3] K. Ina, H. Koizumi: Penetration of liquid metals into solid metals and liquid metal embrittlement. Materials Science and Engineering A 387-389 (2004) 390-394.
- [4] P. Hosemann, H.T. Thau, A.L. Johnson, S.A. Maloy, N. Li: Corrosion of ODS steels in lead-bismuth eutectic. Journal of Nuclear Materials 373 (2008) 246-253.
- [5] C. Schroer, J. Konys, T. Furukawa, K. Aoto: Oxidation behaviour of P122 and a 9Cr–2W ODS steel at 550 °C in oxygen-containing flowing lead–bismuth eutectic. Journal of Nuclear Materials 398 (2010) 109-115.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/11.

V Brně, dne 14.3.2011



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá vysokoteplotním zkřehnutím 14%Cr ODS feritické oceli v taveninách olova. Jako experimentální materiál byla použita 14%Cr feritická ODS ocel ODM401 vyrobená technologií práškové metalurgie. Práce popisuje vliv dlouhodobého žíhání, vliv korozního napadení povrchu v tavenině Pb a Pb-Bi na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti feritické ODS oceli. V experimentální části práce bylo provedeno hodnocení mikrostruktury pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a transmisní elektronové mikroskopie. U všech vzorků byly provedeny zkoušky rázem v ohybu, statická zkouška tahem, měření mikrotvrdosti a faktografická analýza lomových ploch. Bylo zjištěno, že v průběhu dlouhodobé expozice oceli v tavenině Pb a Pb-Bi při teplotě 550°C/1000h a 500°C/1000h dochází k napadení povrchu oceli a výrazným mikrostrukturním změnám. Zkřehnutí oceli po expozici v taveninách olova bylo srovnatelné s dlouhodobou teplotní expozicí oceli při teplotě 650°C/1000h.

ABSTRACT

The thesis deals with the high-temperature embrittlement of 14%Cr ODS ferritic steel in liquid lead environment. The 14%Cr ferritic ODS steel ODM401 manufactured by powder metallurgy technology was used as an experimental material. The effect of the long-term annealing, surface corrosion attack in the melt Pb and Pb-Bi on the microstructure and mechanical properties was described. The subsequent microstructural changes were evaluated by means of scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The mechanical behaviour of the experimental material was proven by means of microhardness test, impact test and static tensile test. The fractographical evaluation of fracture surfaces were performed on all samples. The surface attack and outstanding microstructural changes were found after the long-time exposition of the steel in Pb/Pb-Bi melts at temperature 550°C/1000h and 500°C/1000h respectively. The embrittlement of the steel after exposition in Pb/Pb-Bi melts was comparable to the embrittlement after high-temperature annealing of the steel at temperature 650°C/1000h.

KLÍČOVÁ SLOVA

Prášková metalurgie, ODS oceli, dlouhodobé žíhání, koroze v taveninách olova, zkřehnutí

KEY WORDS

Powder metallurgy, ODS steel, long-term annealing, corrosion in lead melts, embrittlement

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

DOHNALOVÁ, E. *Vysokoteplotní zkřehnutí feritické 14%Cr ODS oceli v taveninách olova*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 84 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

„Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Hynka Hadraby, Ph.D. a uvedla jsem v seznamu literatury všechny použité literární a odborné zdroje.“

V Brně dne 23. května 2011

.....

Eva Dohnalová

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Hynku Hadrabovi, Ph.D. za obětavou spolupráci, ochotu a cenné rady, které mi poskytl při řešení této práce. Dále bych chtěla také poděkovat RNDr. Jiřímu Buršíkovi, CSc., DSc. Největší dík však patří mé rodině za podporu během celého studia.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. CÍLE PRÁCE	2
3. PRÁŠKOVÁ METALURGIE	3
3.1 Výrobní postupy práškové metalurgie	3
3.1.1 Výroba prášků	4
3.1.2 Úprava prášků	7
3.1.3 Tvarování	9
3.1.4 Slinování	9
3.1.5 Konečná úprava	10
3.2 Výroba ODS ocelí	11
3.2.1 Mechanické legování	11
3.2.2 Mletí	11
3.2.3 Mlýny	12
3.2.4 Konsolidace prášku	14
4. ODS OCELI	16
4.1 Vývoj ODS ocelí	17
4.2 Mikrostruktura oceli MA957	18
4.3 Dlouhodobé žíhání	20
4.4 Koroze v taveninách olova	22
4.5 Radiační poškození	27
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
5.1 Experimentální materiál	31
5.2 Experimentální metody	32
5.2.1 Hodnocení mikrostruktury	32
5.2.2 Hodnocení mechanických vlastností	32
5.2.3 Fraktografická analýza lomových ploch	34
5.3 Výsledky experimentu	35
5.3.1 Hodnocení mikrostruktury	35
5.3.2 Hodnocení mechanických vlastností	43
5.3.3 Fraktografická analýza lomových ploch	48
5.4 Diskuze	50
6. ZÁVĚR	56
7. POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY	57
8. POUŽITÉ ZDROJE	58
9. SEZNAM PŘÍLOH	61
10. PŘÍLOHY	63

1. ÚVOD

S neustále se zvyšující spotřebou energie roste i zájem o nové energetické zdroje. V současné době jsou nejvíce využívány, a také bohužel neobnovitelnými, zdroji energie fosilní paliva. Jsou také využívány další zdroje energie jako například vodní a větrné elektrárny, ale ty nejsou schopné pokrýt celosvětovou spotřebu energie. Jednou z možností budoucích jaderných zdrojů jsou štěpné jaderné reaktory IV. generace, fúzní reaktory nebo jaderné reaktory moderované protonovým urychlovačem (ADS – accelerator driven systems). V současné době probíhá v této oblasti rozsáhlý výzkum, jmenujme např. iniciativu „Gen IV International forum“ (www.gen-4.org), zabývající se vývojem štěpných reaktorů IV. generace, nebo výstavbu experimentálního termonukleárního reaktoru typu tokamak ITER (International Thermo-nuclear Experimental Reactor), v Cadarache ve Francii.

S vývojem nových technologií výroby energie přichází také potřeba nových konstrukčních materiálů, které by odolávaly teplotám okolo 650°C. Feritické oceli zpevněné disperzí oxidických částic (ODS oceli - oxide dispersion strengthened steel), vyráběné práškovou metalurgií, jsou uvažovány jako konstrukční materiál chladicího okruhu rychlých jaderných reaktorů IV. generace, které budou chlazeny tekutým olovem (LFR - lead-cooled fast reactor) nebo pro podkritické jaderné reaktory moderované protonovým urychlovačem.

Z hlediska bezpečnosti jaderných zařízení je nezbytná znalost poškození použitých konstrukčních materiálů v průběhu jejich provozování. Vlivem radiace, vysokoteplotní expozice a kontaktu povrchu materiálu s chladicím médiem (Pb/Pb-Bi/Pb-Li) dochází k poškození mikrostruktury materiálu, napadení povrchu materiálu a degradaci mechanických vlastností, zejména zkřehnutí vlivem vysokoteplotní expozice a zkřehnutí vlivem koroze v tekutých kovech.

2. CÍLE PRÁCE

Diplomová práce je zaměřena na posouzení vlivu vysokoteplotní expozice, korozního napadení povrchu na lomové a deformační vlastnosti ODS oceli Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y₂O₃ v prostředí taveniny olova a taveniny olovo-bismut.

Dílčí cíle diplomové práce:

- Popsat vliv dlouhodobé teplotní zátěže při 650°C/1000h na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti ODS oceli Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y₂O₃.
- Popsat vliv korozního napadení povrchu v tavenině olova (600°C/1000h) na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti ODS oceli Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y₂O₃.
- Popsat vliv korozního napadení povrchu v tavenině olovo-bismut (550°C/1000h) na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti ODS oceli Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y₂O₃.
- Popsat vliv zkřehnutí za přítomnosti tekutých kovů na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti ODS oceli Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y₂O₃.

3. PRÁŠKOVÁ METALURGIE

Technologie lisování kovových prášků není nová a byla známá již v období prehistorie. Například kmeny Inků, či Egypťané používaly k výrobě práškového železa technologii štěpení karbonylu a vyráběly platinu, nástroje a zbraně metodami práškové metalurgie. Moderní prášková metalurgie započala v roce 1920 výrobou karbidu wolframu a masovou produkcí porézních bronzových pouzder pro ložiska. Během 2. světové války se výroba soustředila na výrobky z železných i neželezných materiálů včetně kompozitů. Od roku 1960 se výroba a technologie práškové metalurgie rapidně rozšířila a zvláště během posledních desetiletí došlo k významnému pokroku v technologických postupech a výrobě nových materiálů [1].

Práškovou metalurgii jsou vyráběny polotovary nebo hotové výrobky spojováním práškových materiálů za působení tlaku a teploty, která je nižší než teplota tavení alespoň jedné ze spojovaných složek. Prášková metalurgie se používá v takových případech, kdy není možné dané materiály zpracovat jinou technologií. Dovoluje zpracovávat kovy a nekovy, materiály s vysokým bodem tání, nebo materiály s rozdílnou teplotou tavení. Touto technologií se vyrábí například slinuté karbidy, nástrojové materiály a disperzní slitiny. Tato technologie je schopná dodržet požadavek rozměrové přesnosti, vysoké čistoty materiálů, požadavek na strukturu a přesné chemické složení. Umožňuje také výrobu porézních komponent. Mezi nevýhody patří menší hutnost a tím i pevnost a houževnatost výrobků. Prášková metalurgie se stává ekonomicky výhodnou pouze při sériové výrobě. Nové typy prášků s vynikajícími vlastnostmi umožňují výrobu větších (rozměrnějších) komponent o vyšší pevnosti. Zlepšila se také kontrola struktury původních prášků a finálně slinutých výrobků. Výroba se zaměřila na obtížně zpracovatelné materiály. Například lze ekonomicky vyrábět vícefázové kompozity s širokou kombinací vlastností, nebo zpracovávat amorfní a metastabilní slitiny. Dnes dosahují výrobky produkované práškovou metalurgií mnohdy lepších mechanických a technologických vlastností než konvenčně vyráběné materiály. Důvodem je využití nových legujících prvků, tepelného zpracování a schopnost dosažení lepší hustoty [1,2,5].

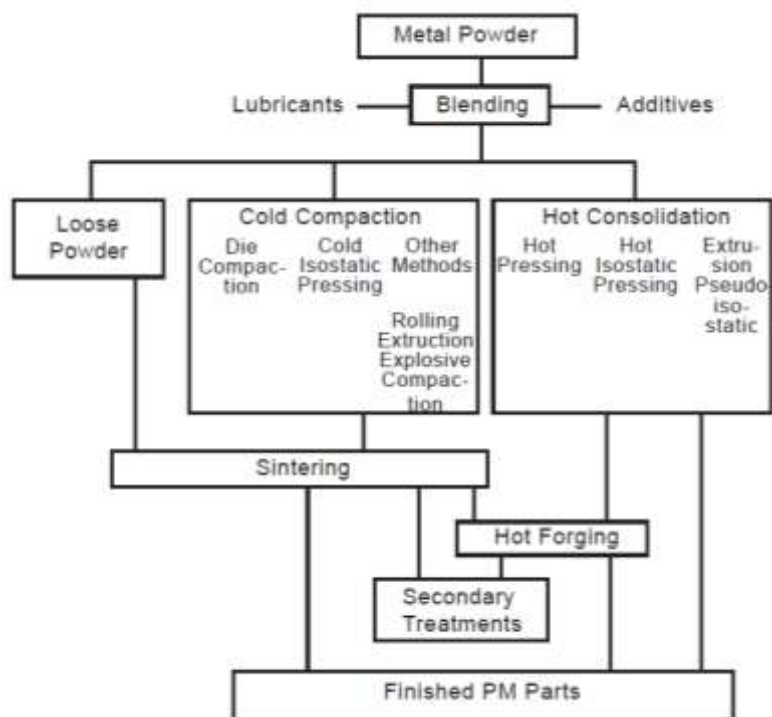
Technologie práškové metalurgie se zaměřuje především na součástky pro automobilový průmysl, zbraně, náradí, obráběcí komponenty, sportovní potřeby a výrobky pro vojenské účely [1]: konstrukční materiály, nástrojové materiály (nástrojové oceli, rychlořezné oceli, slinuté karbidy, cermety), speciální slitiny na bázi těžkovatelných kovů, žárovečné slitiny a disperzně zpevněné materiály, kluzné materiály, třecí materiály, magnety a filtry.

3.1 Výrobní postupy práškové metalurgie

Technologický postup v práškové metalurgii se skládá z několika kroků:

- výroba prášků,
- úprava prášků,
- lisování prášku do tvaru výrobku,
- slinování výrobku,
- konečná úprava výrobku.

Na obr. 3.1 je přehledně znázorněno schéma jednotlivých kroků, jejich návaznost na sebe a možnosti dalšího zpracování [1,2].



Obr.3.1: Procesy práškové metalurgie [1].

(Metal powder – kovový prášek; Blending - mísení; Lubricants - maziva; Additives - aditiva; Loose powder – sypký prášek; Cold compaction – lisování za studena; Die compaction – lisování v zápustce; Cold isostatic pressing – lisování za studena; Rolling – válcování; Extrusion – protlačování; Explosive compaction – lisování výbuchem; Hot consolidation – lisování za tepla; Hot pressing – lisování za tepla; Hot isostatic pressing – izostatické lisování za tepla; Extrusion – protlačování; Pseudo isostatic – pseudoizostatické lisování; Sintering – slinování; Hot forging – kování za tepla; Secondary treatments – sekundární zpracování; Finished PM parts – konečný výrobek vyrobený práškovou metalurgií)

3.1.1 Výroba prášků

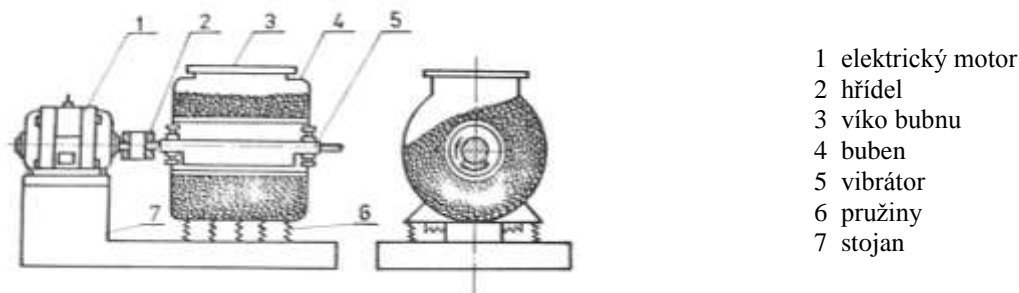
Můžeme rozlišit tři základní cesty výroby kovových prášků: mechanickými metodami, chemickými metodami nebo fyzikálními metodami.

Mechanické metody nejsou používány jako základní metody výroby prášků, používají se spíše v kombinaci s dalšími metodami. Samostatně se používají v případě, že je zpracovávaný materiál: křehký (čistý antimon, bismut, keramika), reaktivní (beryllium, hydridy kovů) nebo tvárný (hliník, železo).

Tvorba prášku je v případě mechanických metod založena na mechanismech nárazu, otěru, smyku a komprese (redukce, lisování) mletého materiálu za pomoci mlecího média (mlecí koule). V mlecím zařízení dochází postupně ke zpevňování částic, zvyšuje se koncentrace poruch a dochází k postupnému rozrušování mletého polotovaru. Pro mletí se používají kulové mlýny, kulové vibrační mlýny, attritory nebo planetové mlýny. Mletí je možno provádět jak za sucha, tak za mokra ve vhodném disperzním médiu. Jako mlecí médium se používá nerezová ocel, keramika (WC, SiC) a sklo.

Nejpoužívanějšími mlecími zařízeními jsou bezesporu kulové mlýny. Kulové mlýny slouží pro výrobu prášků z křehkých i tvrdých materiálů. Na vlastní mechanismus procesu mletí má vliv průměr a délka bubny, z kterých plyne kritická rychlost otáčení řídící proces mletí. Kulové vibrační mlýny (obr. 3.2) se skládají z vibrátoru, který způsobuje při otáčení

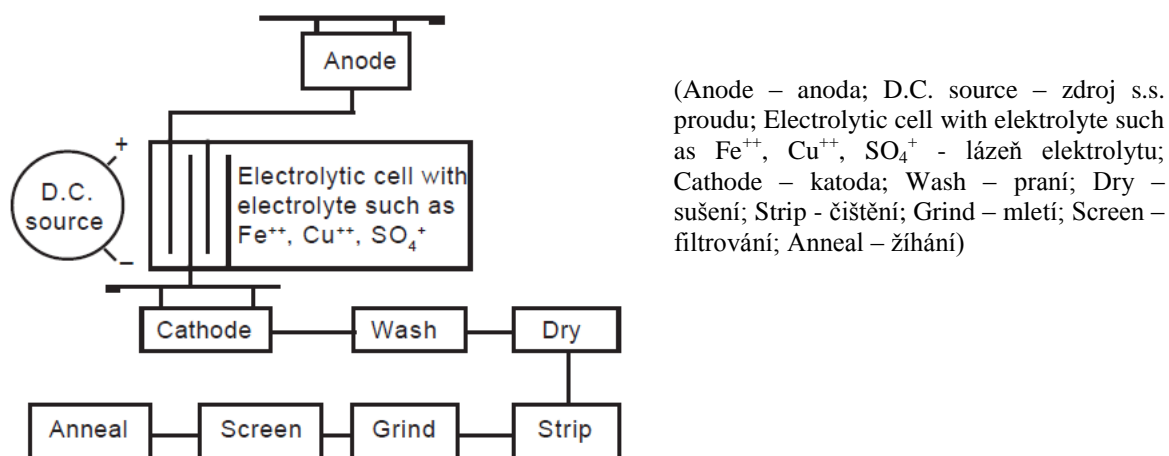
hnacího motoru určitý stupeň vibrace celé válcové komory mlýnu naplněné mletým materiálem a mlecím médiem. Komora je odpružená pružinou [1,2]. Attritory a planetové mlýny budou podrobněji rozebrány v kapitole 3.2.3.



Obr. 3.2: Schéma vibračního mlýnu [2].

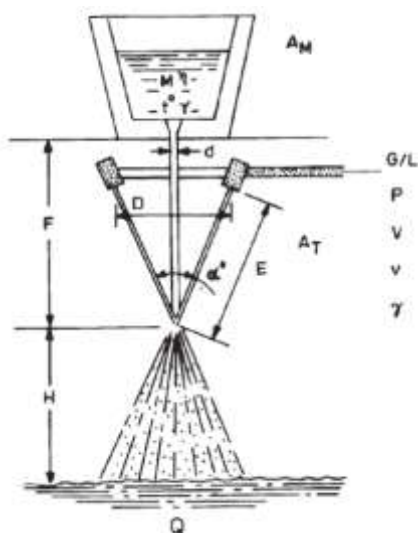
Chemické metody jsou používány zejména u těžkovytavitelných materiálů. V těchto postupech se využívá chemické redukce a chemického rozkladu výchozího materiálu za vzniku prášku o vysoké čistotě. Chemická redukce se týká zejména oxidů a halogenidů. Chemická reakce může probíhat z vodného roztoku, z plynného stavu nebo nejčastěji z pevného stavu, tzv. metoda Höganäs. V tomto případě se používá jako redukovalo čisté uhlí nebo koks. Při výrobě železa se jako vsázka používá magnetit Fe_3O_4 a žháním v tunelové peci při teplotě 1000°C po dobu 24-90h vzniká železná houba, která se poté mele na požadovaný prášek. Redukcí vodíkem lze například vyrábět wolframový prášek, kde se jako vsázka používá WO_3 , FeWO_4 nebo CaWO_4 [1,2].

Fyzikální metody zahrnují zejména elektrolytické metody a rozprašování tekutého kovu. Elektrolytické metody jsou využívány při výrobě prášků mědi, beryllia, železa nebo niklu. Metoda produkuje prášky o vysoké čistotě a vynikající slisovatelnosti. Princip výroby práškové mědi je na obr. 3.3. Do roztoku síranu měďnatého, sloužící jako elektrolyt, je ponořena anoda z rafinované mědi a katoda vyrobená nejčastěji z olova. Při teplotě $500-800^\circ\text{C}$ dochází průchodem elektrického proudu k rozpouštění mědi na anodě, měď přechází do roztoku a vylučuje se na katodě buď ve formě povlaku, nebo prášku. Prášek se dále pere, suší, čistí, mele, filtruje a žhání. Na výslednou velikost a strukturu prášků má vliv teplota, koncentrace roztoku a zejména proudová hustota, neboť se zvyšující se proudovou hustotou se intenzivněji vylučují disperzní částice [1,2].

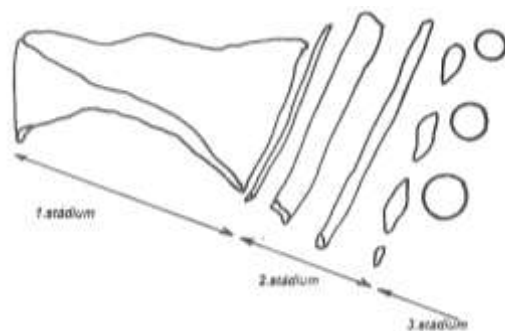


Obr. 3.3: Schéma elektrolytického procesu výroby mědi [1].

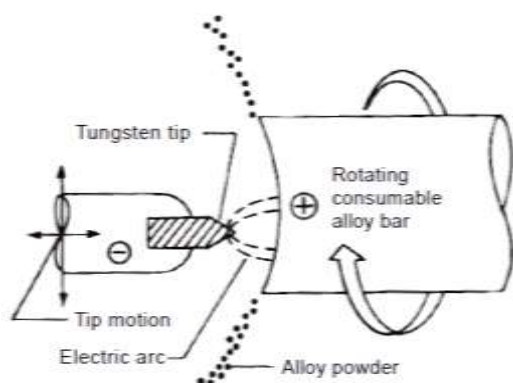
Další metodou je rozprašování tekutého (roztaveného) kovu různými médii (stlačený vzduch, argon, nebo voda) pod určitým tlakem. Princip (obr. 3.4) spočívá v rozstříkávání tekutého kovu na drobné částice, které dopadají do nádoby naplněné vodou nebo inertním plynem. Nádoba musí být dostatečně vysoká (cca 6m), aby se částice ochladily před dopadem na dno nádoby. Rozstříkávání tekutého kovu na drobné částice probíhá ve třech stádiích viz. Obr. 3.5. V 1.stádiu dochází k tvorbě zvlněné části proudu kovu a rozpadu na samostatné tvary (2.stádium). Ve 3.stádiu dochází k tvorbě drobných kulových kapek. Kromě zmenšování kapek dochází v průběhu rozstříkávání k vzájemným srážkám a spojování částic. V závislosti na rychlosti ochlazování a chemickém složení kovu se mohou tvořit amorfni i dendritické struktury. Částice rozstříkované vodou mají nepravidelný tvar a vysoký obsah kyslíku a proto se používají tam, kde se nevyžaduje vysoká čistota prášků. Naopak částice rozstříkované plynem mají kulovitý tvar a při použití inertního plynu i velmi nízký obsah kyslíku. Pro zvýšení čistoty prášku se používá metoda rotující elektrody (obr. 3.6), kdy mezi rotující elektrodou, ze které se vyrábí prášek (anoda) a netavícím se wolframovým hrotem, který se pohybuje, hoří elektrický oblouk. Působením odstředivé síly se roztavený kov rozstříkuje do okolí. Proces probíhá v prostředí inertního plynu (He) je velmi vhodný pro výrobu prášků z titanových slitin [1,2].



Obr. 3.4: Rozprašování roztaveného kovu [1].



Obr. 3.5: Stádia rozstříkávání tekutého kovu [2].



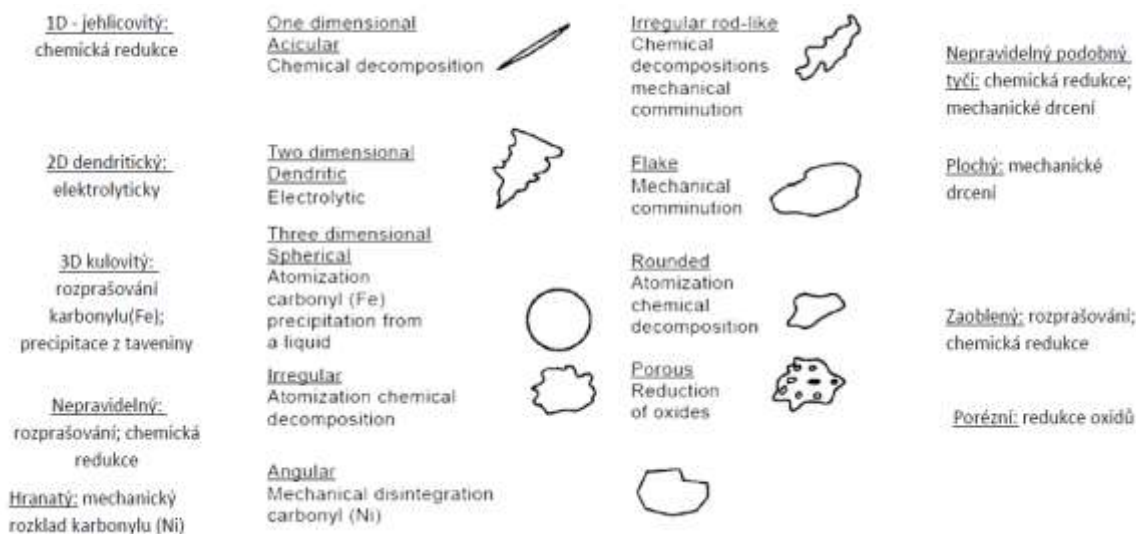
Obr. 3.6: Metoda rotující elektrody [1].

(Tungsten tip – wolframový hrot; Tip motion – pohyb hrotu; Electric arc – elektrický oblouk; Rotating consumable alloy bar – rotující tyč; Alloy powder – částice prášku)

V tabulce 3.1 jsou přehledně shrnuty metody výroby prášků a stručné charakteristiky produktů (velikost, čistota a hustota vyrobených prášků). Na obrázku 3.7 jsou schematicky znázorněny pozorované konečné tvary částic prášků. Prášky o nejvyšší čistotě se vyrábějí elektrolyticky nebo metodou karbidotermické redukce. Výrobky vyrobené elektrolytickou metodou mají vynikající slisovatelnost, tj. vysokou hodnotu počáteční pevnosti po vylisování [1].

Tabulka 3.1 Vliv metody výroby prášku na vlastnosti [1].

Metoda výroby	Typická čistota	Charakteristika částic		Slisovatelnost	Objemová hustota	Pevnost po vylisování
		Tvar	Počet ok síta k dispozici			
Rozprašování	Vysoká 99,5+	Nepravidelný hladký, oblé kompaktní částice	Hrubé "shot" až 325 ok	Nízká až vysoká	Celková	Obvykle nízká
Redukce oxidu v plynu	Střední 98,5-99,0+	Nepravidelný, porézní	Obvykle 100 ok a jemnější	Střední	Nízká až střední	Střední až vysoká
Redukce roztoku v plynu	Vysoká 99,2-99,8	Nepravidelný, porézní	Obvykle 100 ok a jemnější	Střední	Nízká až střední	Vysoká
Redukce uhlíkem	Střední 98,5-99,0+	Nepravidelný, porézní	Maximálně 8	Střední	Střední	Střední až vysoká
Elektrolyticky	Vysoká 99,5+	Nepravidelný, vločkovitý až kompaktní	Všechny velikosti ok	Vysoká	Střední až vysoká	Střední
Karbidotermická redukce	Vysoká 99,5+	Kulatý	Obvykle v rozsahu μm	Střední	Střední až vysoká	Nízká
Mletí	Střední 99,0+	Vločkovitý a kompaktní	Všechny velikosti ok	Střední	Střední až vysoká	Nízká



Obr. 3.7: Tvary prášků podle použité metody [1].

3.1.2 Úprava prášků

Vyrobené prášky je nutné před jejich použitím ve výrobě upravit. Jedná se zejména o třídění prášků do frakcí dle velikosti částic, čištění prášků, tepelné zpracování (žíhání), přidávání aditiv (maziv nebo pojiv pro lepší lisování prášků a mísení prášků (vytváření homogenních směsí) [2].

Třídění prášků je nutné pro zabezpečení optimálních podmínek jejich dalšího zpracování a dosažení požadovaných vlastností výrobků. Třídění prášků na jednotlivé frakce je možno uskutečnit pomocí vibračních sít pro prášky o velikosti zrn větší jak

0,4mm. Třídění jemnějších částic se provádí např. sedimentačně nebo vzduchovou separací. Při vzduchové separaci a sedimentaci částic se využívá rozdílné rychlosti padání různě velkých částic v plynném nebo kapalném prostředí. Rychlost padání částic závisí na jejich objemu, tvaru, hmotnosti a viskozitě prostředí. Gravitační a odstředivé vzduchové separátory umožňují roztřídit částice s velikostí 0,02-0,1 mm [1,2].

Redukční žihání. U prášků dlouhodobě skladovaných se provádí z důvodu odstranění povrchové oxidické vrstvy redukční žihání. Žihání probíhá v běžných pecích při teplotách uvedených v tab. 3.2. Teplota žihání se volí tak, aby nedocházelo k výraznému spékání prášků. Jako redukční prostředí se používá vodík nebo čpavek. Prášky, které mají vysokou afinitu ke kyslíku (např. Al, Cr, Mn a Ti), je obtížné redukovat.

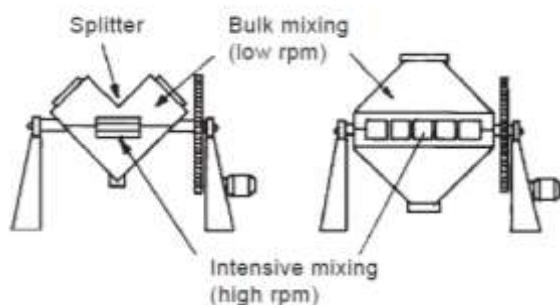
Pro tvarování výrobků z prášků je potřebné, aby částice prášku měly určitou plasticitu. Z toho důvodu se velmi tvrdé prášky **žihají na měkko** při nízkých teplotách v ochranné atmosféře [2].

Tabulka 3.2: Teploty redukčního žihání [2].

KOV	Fe	Co	Cu	Ni	W	Mo
TEPLOTA ŽIHÁNÍ [°C]	700	600-700	750	600-700	750-800	900-1000

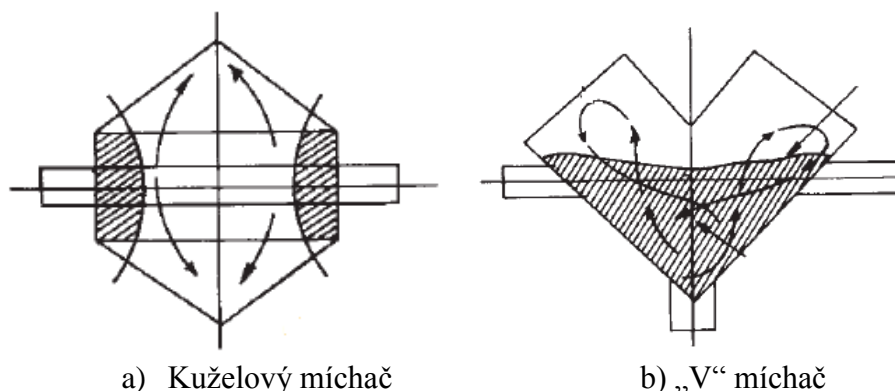
Pro zlepšení průběhu lisování se do prášků přidávají **maziva a plastifikátory**. Snižuje se tím tření mezi částicemi prášku a zmenšuje se opotřebení nástroje. Jako maziva se používají stearáty kovů, mastné kyseliny, parafíny a grafit. Před konečným slinováním výrobku je nutné mazivo odstranit ohřevem těsně nad teplotu vypařování maziva. Přidává se maximálně 1% (obvykle 0,6-0,8%) aditiv, jinak dochází k zhoršení pevnostních vlastností vlivem zvýšené porozity výrobku [1,2].

Mísení vícekomponentních se provádí buď za sucha nebo za mokra v kulových mlýnech nebo míchačích. Proces trvá několik hodin až dní. Na obr. 3.8 jsou dva typy míchačích zařízení. Dvojitý kuželový míchač (obr. 3.9a) skládající se ze svislého válce zakončeného kuželem (toto uspořádání umožňuje souvislý valivý pohyb) a V-míchač (obr. 3.9b) tvořený dvěma válci spojenými do tvaru „V“, které se otáčejí ve vodorovné ose [1,2].



(Splitter – separátor; Bulk mixing low rpm – objemové míchání nízké otáčky; Intensive mixing high rpm – intenzivní míchání vysoké otáčky)

Obr. 3.8: Základní typy míchačích zařízení [1].



a) Kuželový míšač

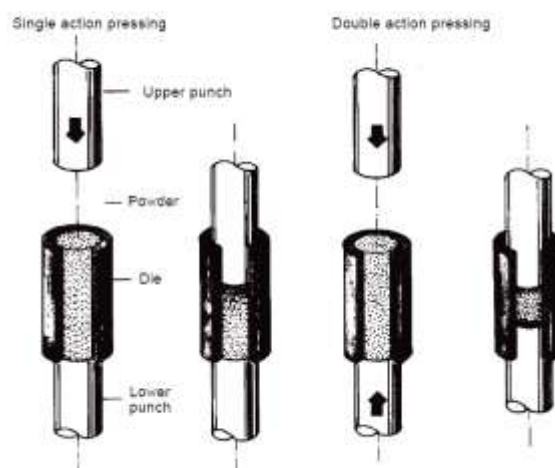
b) „V“ míšač

Obr. 3.9: Princip míchání v mísičích [1].

3.1.3 Tvarování

Tvarováním je prášek zhutněn do kompaktního tvaru buď polotovaru, nebo přímo do tvaru konečného výrobku. V průběhu tvarování dojde k přiblížení jednotlivých částic prášku a jejich fyzikální vazbě Van der Waalsovými silami. Základní způsoby tvarování prášků uvádíme následujícím výčtem, bez jejich bližší charakterizace:

- Použitím tlaku
 - Lisování
 - Jednostranné
 - Oboustranné
 - Izostatické lisování
 - Lisování výbuchem
 - Válcování
 - Protlačování
 - Kování
- Bez použití tlaku
 - Volné spékání ve formě
 - Keramické lití
 - Vibrační lisování



Obr. 3.10: Způsoby lisování:

a) jednostranné b) oboustranné [1].

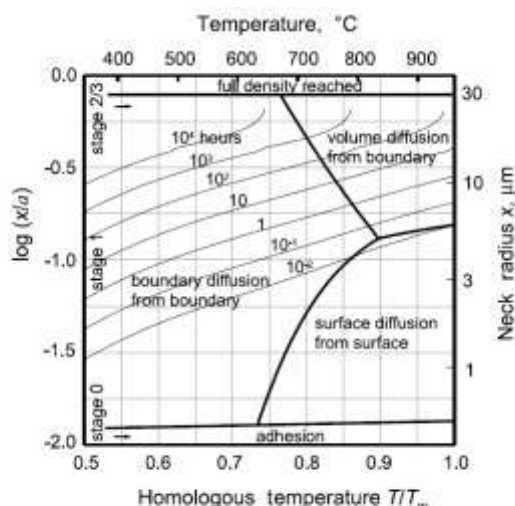
(Single action pressing – jednostranné lisování; Upper punch – horní lisovník; Powder – prášek; Die – zápuska; Lower punch – spodní lisovník; Double action pressing – oboustranné lisování)

Některé metody tvarování prášků umožňují zároveň i slinování výrobku. Mezi tyto metody se řadí například lisování za tepla, izostatické lisování za tepla (HIP). Podrobněji bude tato metoda popsána v kapitole 3.2.4. Metody tvarování bez použití tlaku nejsou příliš běžné. Častěji se používá oboustranné lisování (obr. 3.10b), které je v porovnání s jednostranným lisováním (obr. 3.10a) výhodnější z hlediska kvality výlisku [1].

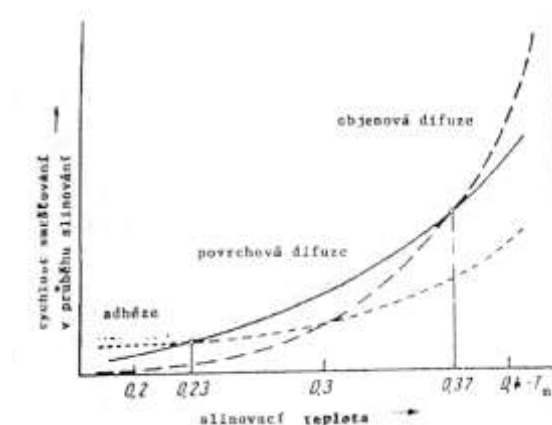
3.1.4 Slinování

Slinování (sintrování nebo spékání) je proces, při kterém se práškový kov nebo výlisek z prášku mění na pevné těleso při teplotě odpovídající 0,65-0,80 teplot tavení. V průběhu

slinování dochází ke zvyšování soudržnosti výlisku zvětšením styčných ploch mezi částicemi [3]. Během procesu spékání probíhají jevy jako například: změny povrchu kontaktu mezi částicemi, vlivem teploty dochází ke zvýšené pohyblivosti atomů - difuze, dochází k přemísťování částic spojené se změnou objemu a pórovitosti těles, dochází ke změně tvaru částic a ke změnám fyzikálních a mechanických vlastností způsobené změnou velikosti a charakteru kontaktu mezi strukturními prvky práškového kovu a změnou struktury částic. Hnací silou celého procesu slinování je snižování povrchové energie systému. Dodáním aktivací energie v podobě tepla se uvede do pohybu difuze, která začíná na kontaktních plochách zrn prášků a s rostoucí teplotou přechází k povrchové a objemové difuzi atomů (obr. 3.11 a obr. 3.12) [1-5].



Obr. 3.11: Diagram slinování [4].



Obr. 3.12: Diagram slinování [5].

(Boundary diffusion from boundary – difuze hranicemi zrn; Volume diffusion from boundary – objemová difuze po hranicích; Surface diffusion from surface – povrchová difuze; Adhesion - adheze; Full density reached – dosažení plné hustoty; Neck radius – rádius krčku; Homologous temperature – homologická teplota)

V průběhu slinování prochází výlisek několika stádii: [1]

- bodový kontakt,
- tvorba krčku,
- růst krčku,
- uzavírání pórů,
- zaoblování pórů,
- růst zrn,
- zánik pórů.

Slinování může probíhat za přítomnosti tekuté fáze nebo bez přítomnosti tekuté fáze. V práškové metalurgii je častější případ slinování za přítomnosti tekuté fáze. U více-komponentních prášků s různou teplotou tavení dochází k natavení prášků s nižší teplotou tavení. Slinování se provádí většinou ve vodíkové, dusíkové nebo inertní atmosféře (He, Ar), v atmosféře disociovaného amoniaku nebo ve vakuu [1].

3.1.5 Konečná úprava

Ve fázi konečných úprav je výrobek sekundárně zpracováván, např. dotvarováním, povlakováním atd. Ve fázi konečných úprav dochází k zvýšení přesnosti rozměrů, zvýšení

pevnostních vlastností, zvýšení odolnosti proti opotřebení a korozi výrobků vyrobených technologií práškové metalurgie [1,2].

3.2 Výroba ODS ocelí

ODS (oxide dispersion strengthened) oceli představují nový směr výroby ocelí. Materiály disperzně zpevněné oxidy jsou vhodné jako kandidátní materiály pro jaderné reaktory IV. generace díky svým mechanickým vlastnostem (výborná creepová odolnost a pevnost za vysokých teplot, radiační odolnost, kompatibilita s chladivem atd.). Vlastnosti ODS oceli budou rozebrány podrobněji v kapitole 4. Disperzní částice nereagují s matricí a tvoří nekoherentní fázová rozhraní a za vyšších teplot působí jako místa vhodná pro uchycení dislokací [3]. Zpevňující fázi ODS ocelí jsou oxidické částice Y_2O_3 , které jsou přidávány do matrice v průběhu výrobního procesu. Aby byl efekt zpevnění maximální, je nutné dodržet velikost částic v rozměrech 10-50 nm, neboť menší částice příliš neovlivní vlastnosti a jsou obtížně dosažitelné. Naopak částice větších rozměrů nemají efektivní vliv na zpevnění při vyšších teplotách. V neposlední řadě je nutné, aby střední vzdálenost mezi zpevňujícími částicemi byla v intervalu 100-500 nm [3,6-9].

3.2.1 Mechanické legování

ODS oceli se vyrábí práškovou metalurgií, procesem *mechanického legování*. Proces mechanického legování je definován jako výroba kovových a nekovových prášků s kontrolovanou mikrostrukturou a morfologií ve vysoce-energetických kulových mlýnech nebo attritorech [7]. V průběhu mletí dochází k mechanickému promísení komponent. Poté následuje vysokoteplotní lisování, protlačování za tepla nebo izostatické lisování za tepla. Mechanické legování se používá pro výrobu pokročilých materiálů, včetně rovnovážných, nerovnovážných (amorfních a nanokrystalických) a kompozitních materiálů. Původně bylo mechanické legování vyvinuto pro letecký průmysl k výrobě ODS – Ni superslitin [7,10].

Proces konsolidace mechanicky legovaného prášku způsobuje některé mikrostrukturní projevy materiálu, charakteristické pro ODS oceli. Zrna ODS oceli jsou protažená ve směru protlačování a v mikrostruktuře jsou viditelné póry ve formě řetízků kolem protažených zrn. Toto způsobuje výraznou anizotropii vlastností ODS oceli. V průběhu mechanického legování může dojít k zanesení nečistot, většinou Al, který se do prášku dostane z ferochromu (25%Fe + 75%Cr) a tvoří nečistoty, jako například tvrdou a křehkou fázi Al_2O_3 . V některých typech ODS ocelí se přidává Al záměrně (např. MA956), kde vytváří při vysokých teplotách na povrchu ochrannou vrstvu Al_2O_3 . Soudí se, že v průběhu mechanického legování dochází k rozpouštění keramických částic Y_2O_3 a jejich následné precipitaci v průběhu vysokoteplotního zhutňování [10].

3.2.2 Mletí

Jak již bylo řečeno, cílem mletí je snížení velikosti částic, směšování, promíchávání a následné tvarování částic. Proces mletí je ovlivněn několika faktory (obr. 3.13), které mají významný vliv na distribuci velikosti částic, stechiometrii částic a jejich morfologii [7].



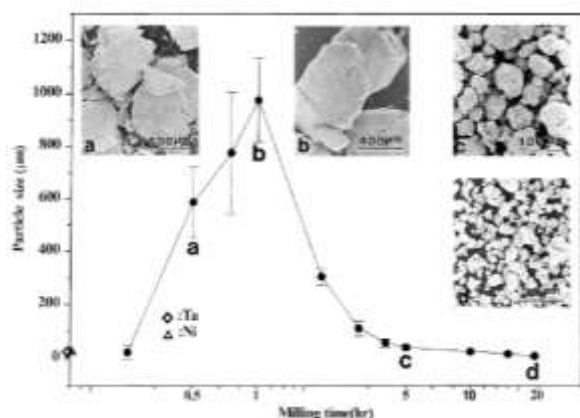
(Types of mill – typ mlýnu; Types of milling media – typ mlecího média; Milling environment – mlecí prostředí; Milling temperature – teplota mletí; Milling time – doba mletí; Milling media-to-powder weight ratio – poměr hmotnosti mlecího média ku hmotnosti prášku; Milling atmosphere – mlecí atmosféra; The materials of milling tool – materiál mlýnu)

Obr. 3.13: Faktory ovlivňují proces mechanického legování [7].

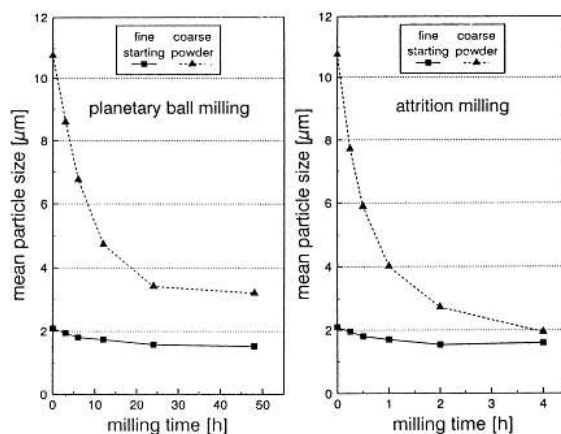
3.2.3 Mlýny

Proces mechanického legování lze provést ve vysoce-energetických mlýnech (attritorech nebo planetových mlýnech) nebo také v nízko-energetických mlýnech (bubnové mlýny).

V průběhu mletí dochází nejdříve k nárůstu velikosti částic, který je způsoben spojováním (svařováním) částic v počáteční fázi mletí. Po určitém čase dochází k poklesu velikosti způsobeném rozpadem částic (viz. obr. 3.14). Na obr. 3.15 je uvedeno srovnání kinetiky mletí vyjádřené změnou velikosti částic v attritoru a planetovém mlýnu. Z obrázku vyplývá, že získání konečné velikosti prášku je dosaženo v attritoru za zhruba desetinovou dobu ve srovnání s planetovým mlýnem [6].



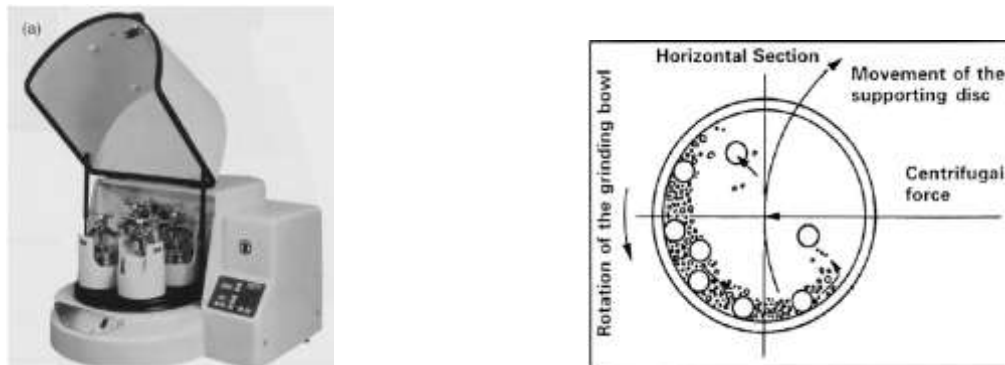
Obr. 3.14: Vliv doby mletí na velikost prášku [6].



Obr. 3.15: a) Planetový mlýn
b) Attritor [6].

(Particle size – velikost částic [μm]; Milling time – doba mletí [h]; Mean particle size – střední velikost částic; Planetary ball milling – mletí v planetovém kulovém mlýnu; Attritor milling – mletí v attritoru; fine starting – jemný prášek; coarse powder – hrubý prášek)

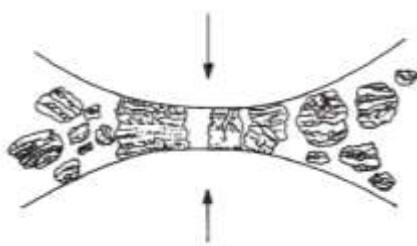
Planetové mlýny jsou nejvíce používané. Princip planetového mletí je zřejmý z obr. 3.16. Mlecí nádoby rotují kolem vlastní osy a v opačném směru kolem společné osy talířového kola. V důsledku odstředivé síly se mlecí médium tlačí na stěnu nádoby a dochází k mletí prášků. Extrémně velké odstředivé síly dosahované u tohoto typu mlýna umožňují krátkou dobu mletí [6,7].



Obr. 3.16: Planetový mlýn [6].

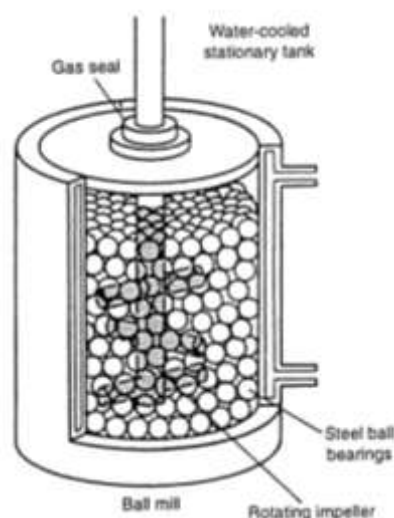
(Rotation of the grinding bowl – rotace mlecích koulí; Horizontal section – horizontální část; Movement of the supporting disc – pohyb podpurných disků; Centrifugal force – odstředivá síla)

Attritor (obr. 3.18) je vysoce-energetický kulový mlýn, s jehož použitím můžeme získat superjemné směsi prášků. Na obr. 3.17 je znázorněno schematicky mletí v attritoru. Požadavkem je, aby alespoň jeden z mletých materiálů byl houževnatý. Jako jemně rozptýlená disperzní fáze se používají oxidy Y_2O_3 . Vlastní proces mletí se uskutečňuje ve vertikální nepohyblivé válcové komoře, ve které rotuje míchadlo skládající se z vertikálního hřídele a na něm vodorovně upevněných ramen. Rychlost otáčení je 250 ot./min. Tento způsob míchání zabezpečuje správnou cirkulaci mlecího média mletého prášku a, jak bylo uvedeno výše, je přibližně 10x rychlejší než mletí v běžných kulových mlýnech. Mletí probíhá v inertní atmosféře argonu, což zamezuje kontaminaci prášků [1,2,6,7].



Obr. 3.17: Schéma mletí v attritoru [6].

(Gas seal – plynové těsnění; Water-cooled stationary tank – nepohyblivá komora chlazená vodou; Steel ball bearings – mlecí médium; Rotating impeller – rotující míchadlo; Ball mill – kulový mlýn)



Obr. 3.18: Schéma attritoru [6].

3.2.4 Konsolidace prášku

K dosažení požadovaného tvaru, rozměrů a vlastností se používají metody lisování prášků. Snahou při vývoji nových tvarovacích technologií je dosažení homogenního zhutnění v celém objemu materiálu, minimální pórovitosti a vyšší rozmanitosti tvarů.

Lisování za tepla

Tato technika kombinuje metody lisování a slinování v jednom kroku a nabízí mnoho výhod oproti konvenčním metodám tvarování. Lisování za tepla je vhodné pro materiály s nízkou slinovací schopností. Současným využitím teploty a tlaku je možné dosáhnout téměř teoretické hustoty zhutňovaného materiálu. Metoda je méně citlivá na tvar, velikost a distribuci velikosti částic, které jsou naopak u metod lisování za studena podstatné. Výsledné vlastnosti konsolidovaného výrobku se odvíjí od tlaku, teploty, času a pracovní atmosféry [1].

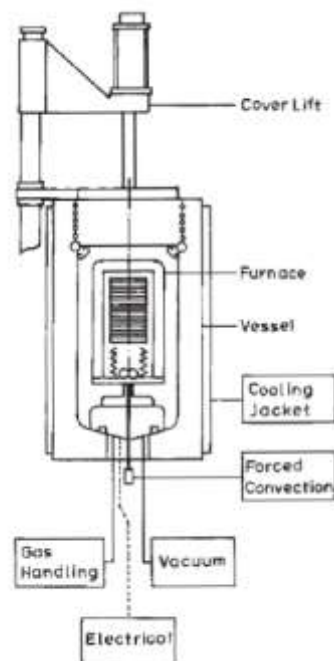
Obecně se lisování provádí v několika krocích:

- prášek nebo předlisek je umístěn do formy,
- forma je vyhřívána odporově nebo indukčně,
- prášek v prostoru zápustky je vystaven tlaku a začíná ohřev,
- růst teploty až na požadovanou hodnotu,
- výdrž na teplotě a tlaku,
- pomalé ochlazení formy pod tlakem.

Izostatické lisování za tepla (HIP – hot isostatic pressing)

Tlakovým médiem je v tomto případě inertní plyn. Princip izostatického lisování za tepla je uveden na obr. 3.19. Prášek je zapouzdřen v plynotěsném materiálu, nebo je nutné, aby polotovár obsahoval uzavřenou porozitu. Teplota použitá pro lisování se pohybuje v rozmezí 1000 – 1750°C a tlak v hodnotách 100 – 320 MPa. Výrobky připravované metodou izostatického lisování za tepla HIP jsou velmi kvalitní a metoda nachází uplatnění zejména u výrobků z vysokolegovaných ocelí a žárovevých slitin na bázi niklu. Ekvivalentní metodou bez použití teploty je metoda lisování za studena CIP (cold isostatic pressing), kde je na výrobek aplikován rovnoměrný tlak za nízké (pokojové) teploty a dosáhne se tak vysoké hustoty a homogenity výlisku, poté je výrobek finálně zhutněn slinováním [1].

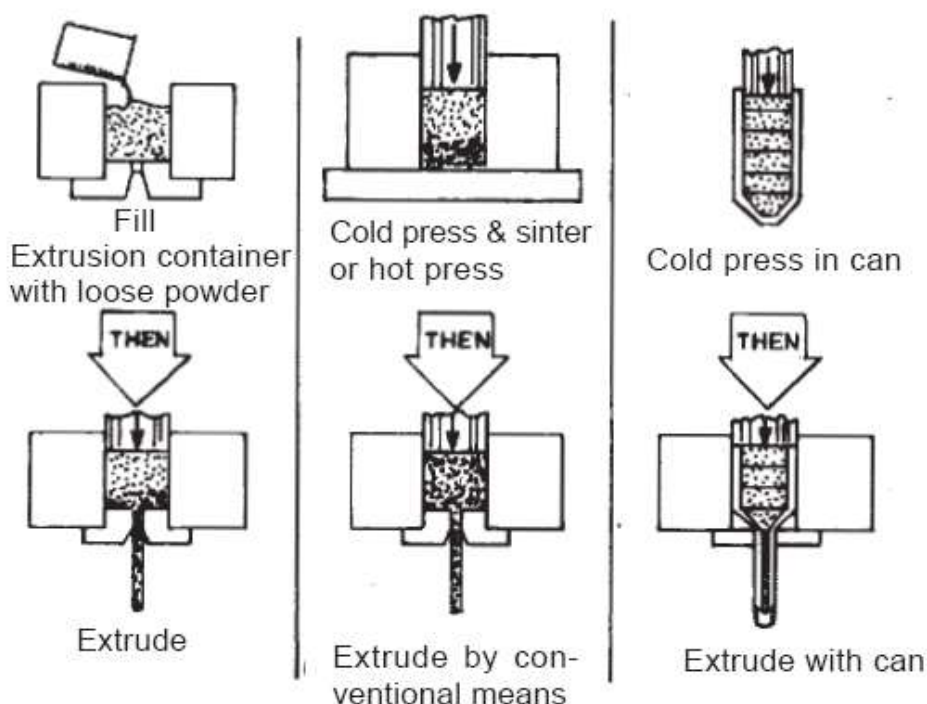
(Cover lift – zvedací víko; Furnace – pec; Vessel – nádoba; Cooling jacket – chlazený obal; Forced convection – nucené proudění; Gas handling – plynové hospodářství; Vacuum – vakuum; Electrical – elektrotechnika)



Obr. 3.19: Princip HIP [1].

Extruze

Další z metod konsolidace prášku za tepla je extruze, u kovových prášků široce používaná, kde na výrobek působí hydrostatické síly. Existují tři nejpoužívanější varianty extruze prášků (obr. 3. 20). V první variantě je sypký prášek umístěn do vyhřívaného kontejneru a extruduje se přes zápustku. Ve druhé metodě je studený prášek zhutněn a poté lisován za horka a extrudován. Ve třetí variantě je kovový prášek umístěn do kovové kapsle a poté je extrudován. Poslední popsaná varianta je nejpoužívanější v případě pokročilých ODS ocelí. Celý technologický proces přípravy oceli probíhá v kontrolované atmosféře. Při uzavření prášku do kapsle je prášek důkladně odplyněn, což usnadňuje jeho následné spékání [1].



Obr. 3.20: Způsoby extruze [1].

(Fill extrusion container with loose powder – naplněný kontejner s volným práškem; Extrude - protlačovat; Cold press and sinter or hot press – lisování za studena a slinování nebo lisování za tepla; Extrude by conventional means – protlačování konvenčním způsobem; Cold press in can – lisování za studena v zápustce; Extrude with can – protlačování zápustkou)

4. ODS OCELI

S globálně neustále se zvyšující spotřebou energie nastává otázka jak tuto situaci řešit. Jedním z nejslibnějších dlouhodobých zdrojů energie stále zůstává jaderná energie. V současné době je velké úsilí věnováno rozvoji nových cest v získávání energie jaderného štěpení (štěpné reaktory IV. generace, tříštivé zdroje neutronů) a fúze (tokamak, inerciální fúze).

Na obr. 4.1 je přehledně zobrazen vývoj jaderných reaktorů v letech 1950-2030 [12]. V současné době u nás i ve světě pracují jaderné reaktory převážně generace II., jejichž výkon a bezpečnost jsou zvyšovány a jejich životnost se prodlužuje. Reaktory IV. generace a zejména pak reaktory založené na jaderné fúzi představují slibný zdroj energie, téměř neovlivňující životní prostředí.

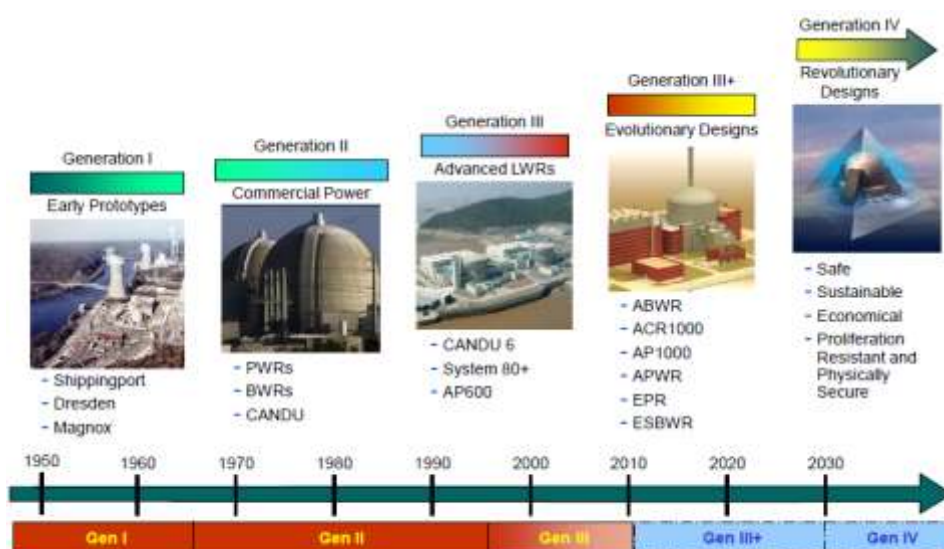
Fúzní reakce probíhá mezi dvěma izotopy vodíku: deuteriem a tritiem. Deuterium se jako prvek vyskytuje v přírodě jako neradioaktivní izotop vodíku, který se získává z vody. Tritium se bude vyrábět přímo ve fúzním reaktoru přeměnou lithia v množivé obálce reaktorové nádoby.

Fúzní reakce tedy probíhá slučováním jader deuteria a tritia za uvolnění velkého množství energie:

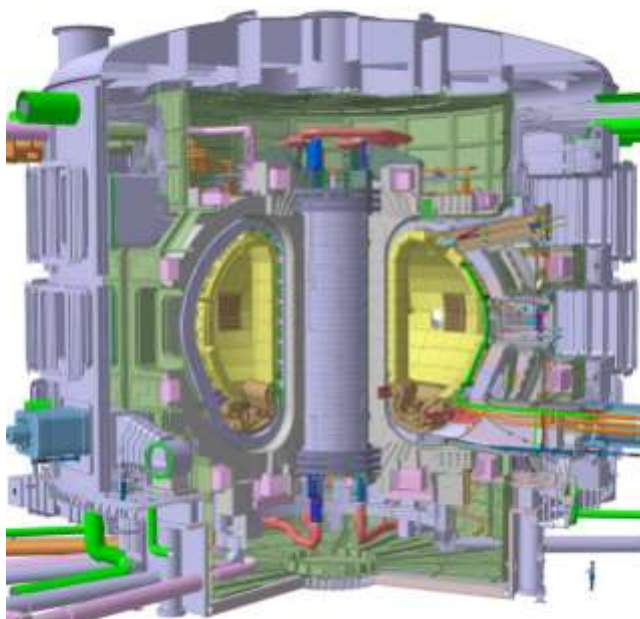


Výsledkem reakce je vznik helia, které není radioaktivní. Z používaných prvků radioaktivitu vykazuje pouze mezičlánek reakce tritium, který má poločas rozpadu 12,3 roku. K výhodám fúzních reaktorů patří také to, že neprodukují skleníkové plyny (CO, CO₂).

Na obr. 4.2 je schéma reaktoru tokamak ITER (International Thermo-nuclear Experimental Reactor), který se skládá z vakuové nádoby, centrálního selenoidu, toroidní cívky, turbomolekulární pumpy, divertoru, kryostatu a mechanické gravitační podpory. K nastartování samotné reakce je zapotřebí teplota až několik milionu stupňů celsia, k čemu slouží ohřev plazmatu pomocí mikrovln. Pro udržení vysoké teploty plazmatu, nutné pro pokračování reakce, není zapotřebí dodávat další teplo z vnějšku, plazma se ohřívá samotnou reakcí [11-13]. Z tohoto pohledu jsou fúzní reaktory vysoce bezpečné – jakékoli porušení stability plazmatu vede k okamžitému ukončení probíhající reakce.



Obr. 4.1: Vývoj jaderných reaktorů [12].



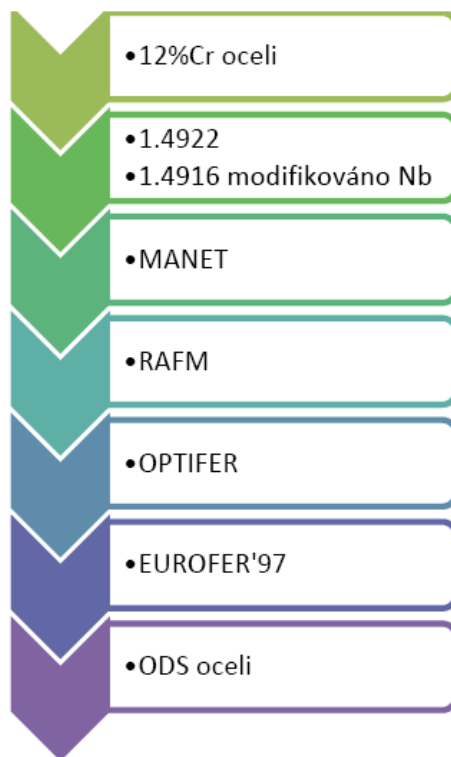
Obr. 4.2: Jaderný reaktor ITER [14].

4.1 Vývoj ODS ocelí

S vývojem nové technologie výroby energie (jaderná fúze, rychlé štěpné reaktory) přichází také potřeba vývoje nových konstrukčních materiálů pro tyto aplikace. Hlavními kandidátními materiály jsou nízkoaktivační feriticko-martenzitické oceli (Eurofer), ODS oceli a slitiny wolframu. ODS oceli jsou uvažovány jako materiál na opláštění palivových tyčí a prvků chladicího okruhu štěpných reaktorů IV. generace, částí množinové obálky fúzního reaktoru, nebo jako kontejneru držící terč tříštivé reakce [10].

Vývoj materiálů používaných v jaderné energetice započal v 70. letech (obr. 4.3). Jako výchozí materiál byly použity 12%Cr oceli používané v energetickém strojírenství a jako konstrukční materiál pro výrobu turbín. V roce 1965 byly vyvinuty oceli typu 1.4922 a 1.4916 legované niobem, který zlepšuje houževnatost. U ocelí MANET (MArtensite for Next European Torus) došlo k optimalizaci chemického složení tak, aby bylo dosaženo zlepšení vysokoteplotní stability oceli a výhodnějšího tranzitního chování. Došlo ke zjemnění zrna oceli a omezení poměru obsahu N/Al, který způsobuje vznik feritu. Struktura oceli MANET je stabilnější a zlepšila se i creepová pevnost. V roce 1986 byly vyvinuty oceli RAFM (Reduced Activation Ferritic Martensitic), u kterých byly prvky s dlouhým poločasem rozpadu Nb, Mo, Ni a Al nahrazeny prvky s nízkou aktivací Ta, W, Cr. V roce 1992 se začaly testovat feritické oceli OPTIFER (9,5%Cr – Mn-V-Ta s 1%W nebo Ge) a jejich japonská obdoba F82H (8%Cr-Mn-V-2%W). Na základě dat získaných pro OPTIFER a F82H byl stanoven požadavek pro Evropskou referenční slitinu Eurofer'97 a její ODS verze ODS Eurofer [10,15,16].

Počátek výroby ODS ocelí spadá do roku 1966, kdy INCO (The International Nickel Company) začala vyrábět niklové superslitiny pro turbíny. ODS oceli byly vyvinuty jako materiál pro opláštění paliva rychlých reaktorů. Výchozím materiálem byla feritická ocel HT91 (12Cr-1Mo), která se používala jako konstrukční materiál v konvenčních štěpných reaktorech. V současné době lze identifikovat dvě třídy ODS ocelí. První z nich je feriticko-martenzitická s nominálním složením 9Cr-2Mo(1W)-0,5Ti-0,25%Y₂O₃ a feritická ocel 14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y₂O₃ [9].



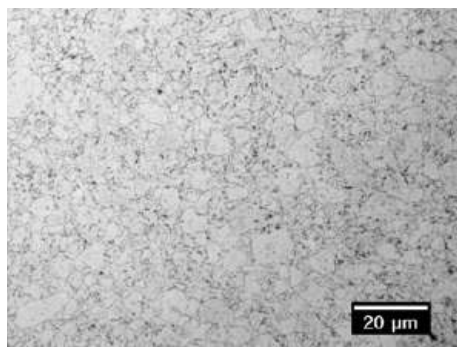
Obr. 4.3: Schéma vývoje ocelí pro jaderné reaktory podle [15].

4.2 Mikrostruktura oceli MA957

Požadavky na chemické složení feritické ODS oceli MA957 jsou uvedeny v tabulce 4.1. Chrom dodává oceli pevnost, oxidační odolnost tvorbou povrchové Cr_2O_3 vrstvy a stabilizuje feritickou strukturu. Titan a molybden zlepšují houževnatost oceli. Malé množství titanu zabraňuje zkřehnutí po hranicích zrna a tvoří TiC a TiN precipitáty, které zpevňují tuhý roztok. Titan kromě jiného zabezpečuje odolnost vůči oxidaci a zabraňuje vypařování chromu během žhání. Ytrium má významný vliv na stabilitu struktury během dlouhodobého žhání. Nano-částice Y_2O_3 blokují pohyb dislokací, zlepšují mez pevnosti při tečení a zlepšují odolnost vůči radiačnímu poškození [9,17-20].

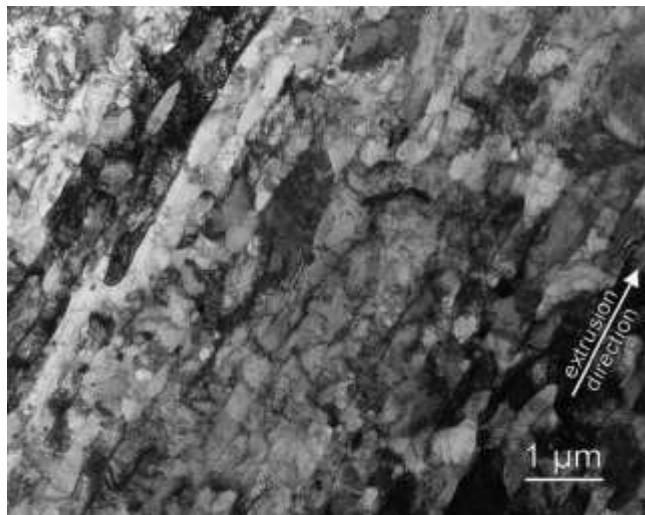
Tabulka 4.1 Chemické složení feritické ODS oceli MA957 [17].

Prvek	[hm.%]	
	min.	max.
Cr	13	25
C	0,016	0,2
Ti	0,2	2
Mo	<	2
Al	<	2
Y_2O_3	0,15	1,5



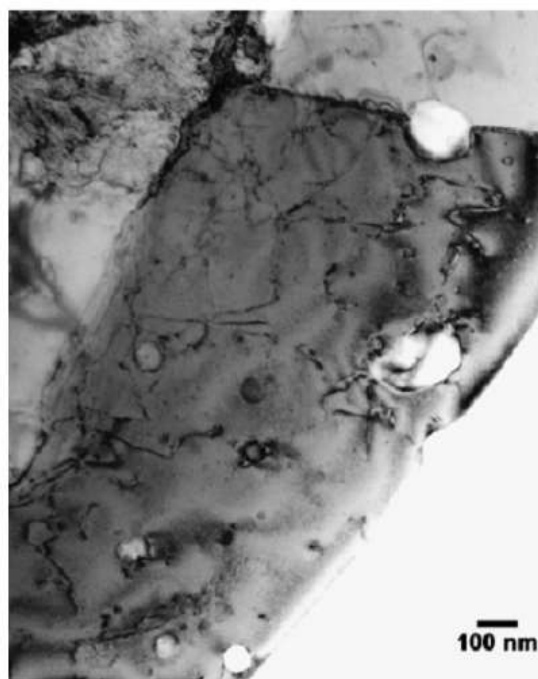
Obr. 4.4: Mikrostruktura 14% Cr ODS [18].

Mikrostruktura oceli MA957 (viz. obr. 4.4) je tvořena zrny feritu, oxidickými částicemi, precipitáty titanu a disperzními částicemi yttria. Vlivem výroby (lisování + HIP nebo vysokoteplotní extruzí) dochází ke vzniku anizotropie struktury (obr. 4.5 – šipka značí směr protlačování). Velikost zrn ve směrech longitudinálním (směr protlačování L) a transversálním (směr kolmý na směr protlačování) je zhruba v poměru 10:1. Velikost zrn se pohybuje 20 μm (L) a 2 μm (T) [19].

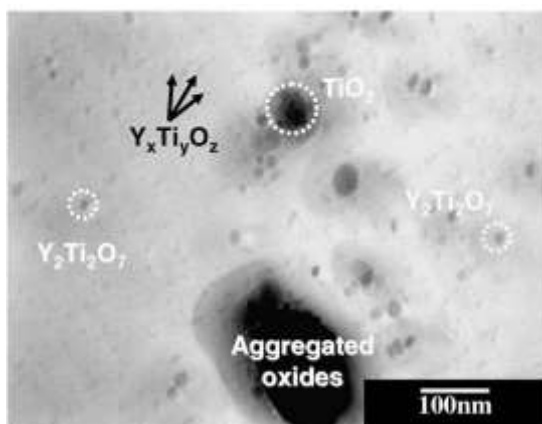


Obr. 4.5: Mikrostruktura ODS oceli v longitudinálním směru [19].

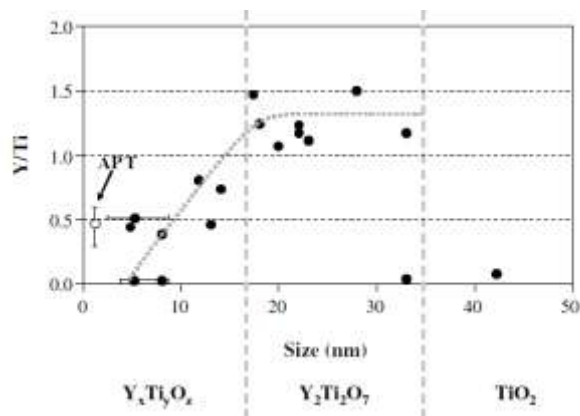
Oxidické částice (obr. 4.6) vyskytující se ve struktuře 14%Cr ODS oceli jsou na bázi Al_2O_3 komplexních částic, které jsou zde jako nečistoty a dosahují velikost až 700 nm. Ve struktuře se dále nacházejí precipitáty karbidu titanu a nitridu titanu o velikosti okolo 200 nm. Disperzní částice yttria dosahují velikosti okolo 20 – 30 nm a jsou jemně distribuovány v matici. Z hlediska stechiometrie existují dva druhy částic na bázi yttria. Ve struktuře (obr. 4.7) se nachází nestechiometrické Y-Ti-O obohacené klastry o velikost 2-15 nm a stechiometrické částice $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ o velikosti 15-35 nm. Sakasegawa [21,22] ukázal, že na výslednou stechiometrii má významný vliv obsah Ti. Na obr. 4.8 je znázorněn vliv poměru Y/Ti na velikost částic. Dále byl zaznamenán zvýšený obsah yttria kolem precipitátů titanu. Pokud se v oceli nachází hliník, dochází ke vzniku komplexních oxidů na bázi $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [18-24].



Obr. 4.6: Částice ve struktuře 14%Cr ODS oceli [18].



Obr. 4.7: Částice v ODS oceli [22].



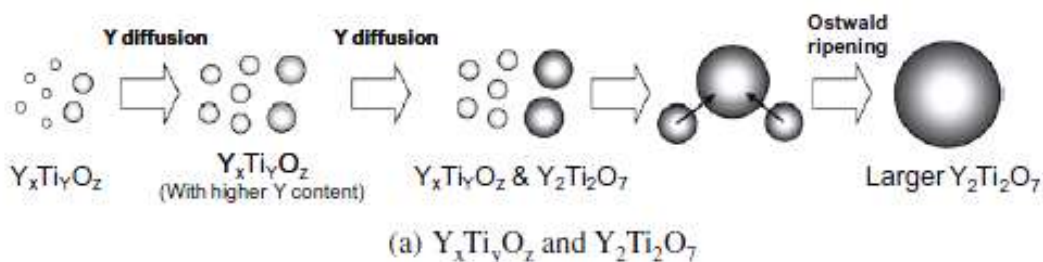
Obr. 4.8: Vliv poměru Y/Ti na velikost částic a jejich stechiometrii [22].

(Aggregated oxides – agregátní oxidy; size - velikost)

4.3. Dlouhodobé žíhání

Důvodem, proč provádět zkoušky dlouhodobého žíhání, je simulace provozních podmínek a pochopení, k jakým změnám mikrostruktury u ODS ocelí dochází.

Zkouškami bylo zjištěno, že během expozice oceli MA957 při teplotě 1100°C dochází k precipitaci Y-Ti-O oxidů v matici a segregaci Ti na hranicích zrn. Dále bylo zjištěno, že dochází k difuzi yttria (obr. 4.9) a tvorbě stechiometrických klastrů $Y_2Ti_2O_7$, které dosahují velikosti 15 – 35 nm. Ostwaldovo zrání (Ostwald ripening) znamená přenos látky z drobnějších částic na částice větších rozměrů v důsledku vyššího tlaku par nebo větší rozpustnosti menších částic. K nejvýraznějším změnám velikosti dochází u agregátních oxidů Al_2O_3 [10,21].

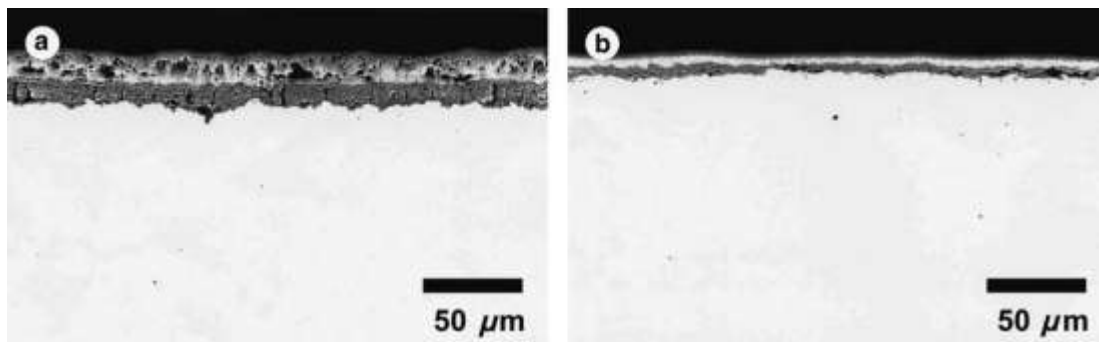


Obr. 4.9: Difuze yttria během dlouhodobého žíhání [21].

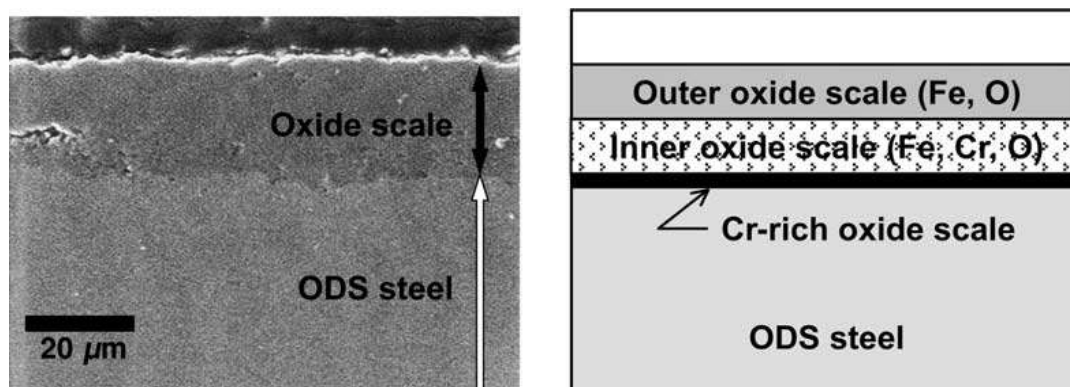
(Diffusion – difuze; With higher Y content – s vyšším obsahem yttria; Ostwald ripening – Ostwaldovo zrání)

Testování 9%Cr a 12%Cr ODS ocelí při dlouhodobém žíhání 2000h při teplotách 650°C ÷ 750°C a 850°C došlo k minimálním oxidačním přírůstkům pod 0,1mg/mm², což potvrzuje vysokou stabilitu těchto materiálů vůči oxidaci. Oxidace povrchu materiálu je potlačena ochrannou vrstvou Cr_2O_3 . Z obr. 4.10 je patrné, že vyšší obsah chromu (b 12Cr) zvyšuje odolnost vůči oxidaci. Tloušťka vrstvy 9%Cr ODS oceli na obr. 4.10 a) dosahuje hodnoty 20 μm. U oceli 12%Cr byla naměřena tloušťka oxidické vrstvy pouze 10 μm. Spektroskopicky bylo zjištěno, že dochází k tvorbě vnější (bílá) vrstvy a vnitřní (černá) vrstvy. Vnější bílá vrstva se skládá z α - Fe_2O_3 spinelu, vnitřní černá vrstva se skládá z (Fe,

Cr_3O_4 spinelu a na rozhraní mezi matricí a oxidickou vrstvou se nachází vrstva o složení $\alpha\text{-Cr}_2\text{-O}_3$ (obr. 4.11) [25].



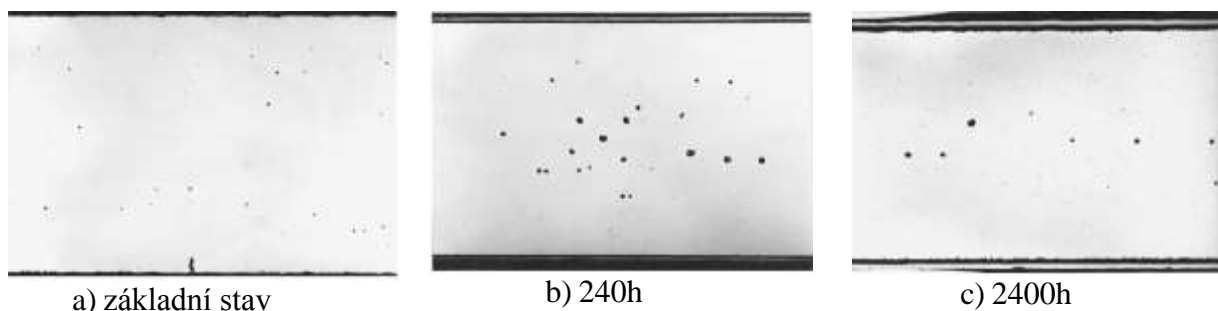
Obr. 4.10: Expozice 650°C/2000h a) 9Cr b) 12Cr [25].



Obr. 4.11: Složení vrstvy oceli 9Cr po dlouhodobém žihání 650°C/2000h [25].

(Oxide scale – oxidická vrstva; ODS steel – ODS ocel; Outer oxide scale – vnější oxidická vrstva; Inner oxide scale – vnitřní oxidická vrstva; Cr-rich oxide scale – chromem bohatá oxidická vrstva)

Během dlouhodobého žihání materiálů vyráběných práškovou metalurgií byl zaznamenán nárůst porozity, která má vliv na mechanické vlastnosti. Turker [26] použil materiál MA956 (20Cr -4,5Al -0,5Y₂O₃) a MA751 (16,5Cr-4,5Al-0,5Y₂O₃) pro zkoušku dlouhodobého žihání a jeho vlivu na změny množství pórů. Počáteční porozita byla u všech materiálů < 0,1%. Na obr. 4.12 a) je zobrazena struktura materiálu MA751 v základním stavu, na obrázku b) je struktura žihaného materiálu po dobu 240h při teplotě 1100°C. Z obrázku je patrný nárůst porozity, který po určité době expozice klesá (obr. 4.12 c). K vývinu porozity zřejmě dochází z důvodu relaxace vnitřních napětí během žihání [26].



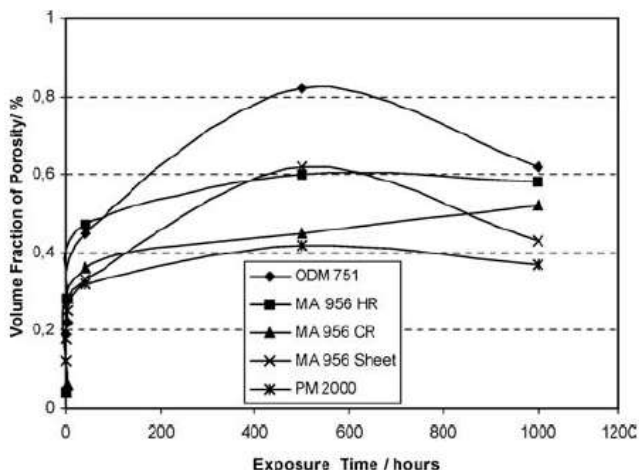
a) základní stav

b) 240h

c) 2400h

Obr. 4.12: Expozice MA751 1100°C [26].

Na obr. 4.13 je graficky znázorněna změna objemu pórů během dlouhodobého žíhání při teplotě 1200°C. Nejvyšší nárůst porozity byl zaznamenán u materiálu MA 751, kde bylo dosaženo nejvyšší hodnoty 0,24% v čase expozice 500h, konečná hodnota porozity dosahuje u materiálu MA 751 0,12% v čase 1000h. K nejmenšímu ovlivnění došlo u materiálu PM2000 [26].



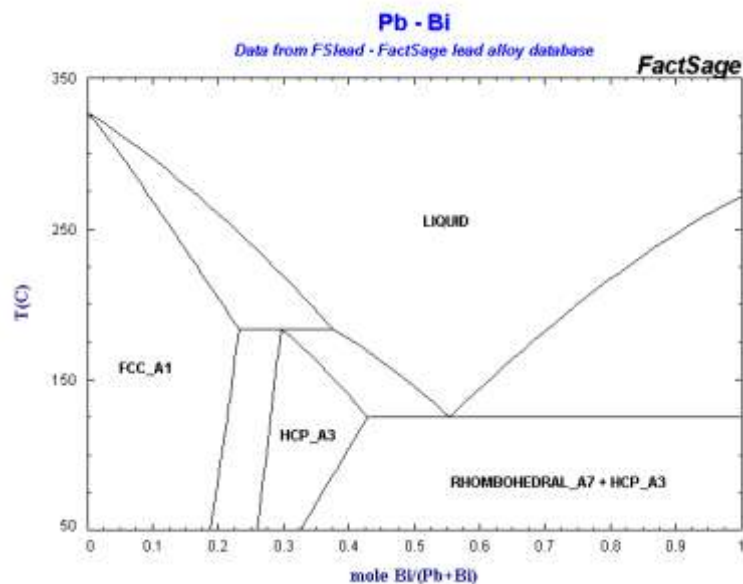
(Volume fraction of porosity %
- objemový podíl porozity %;
Exposure time – doba expozice)

Obr. 4.13: Vliv dlouhodobého žíhání při 1200°C na porozitu [26].

4.4 Koroze v taveninách olova

Další uvažované oblasti použití ODS ocelí jsou pokročilé jaderné zdroje jako superkritické vodou chlazené štěpné reaktory, vodou chlazené fúzní reaktory a podkritické jaderné reaktory moderované protonovým urychlovačem (ADS – accelerator driven systems). V případě posledního zmiňovaného zdroje je plánována výroba terčíku z těžkých kovů (Pb-Bi) a chlazení roztokem solí nebo eutektikem Pb-Bi.

Hlavním důvodem využití tekutého olova, respektive eutektika olovo-bismut, je výborné korozní chování. Použití tavenin těžkých kovů není nebezpečné, protože nereagují se vzduchem ani s vodou. K dalším pozitivním vlastnostem patří dobrý odvod tepla a v případě eutektika olovo-bismut nízký bod tání okolo 120°C (obr. 4.14). Čisté olovo má bod tání okolo 327°C, což je více jak dvojnásobná hodnota oproti eutektiku Pb-Bi, ale tato tavenina agresivněji napadá povrch materiálů. K dalším negativním vlastnostem patří vysoká viskozita, tedy špatná tekutost a problém s konstrukčními materiály, které by odolávaly korozi v tekutých kovech.



Obr. 4.14: Binární diagram Pb-Bi [27].

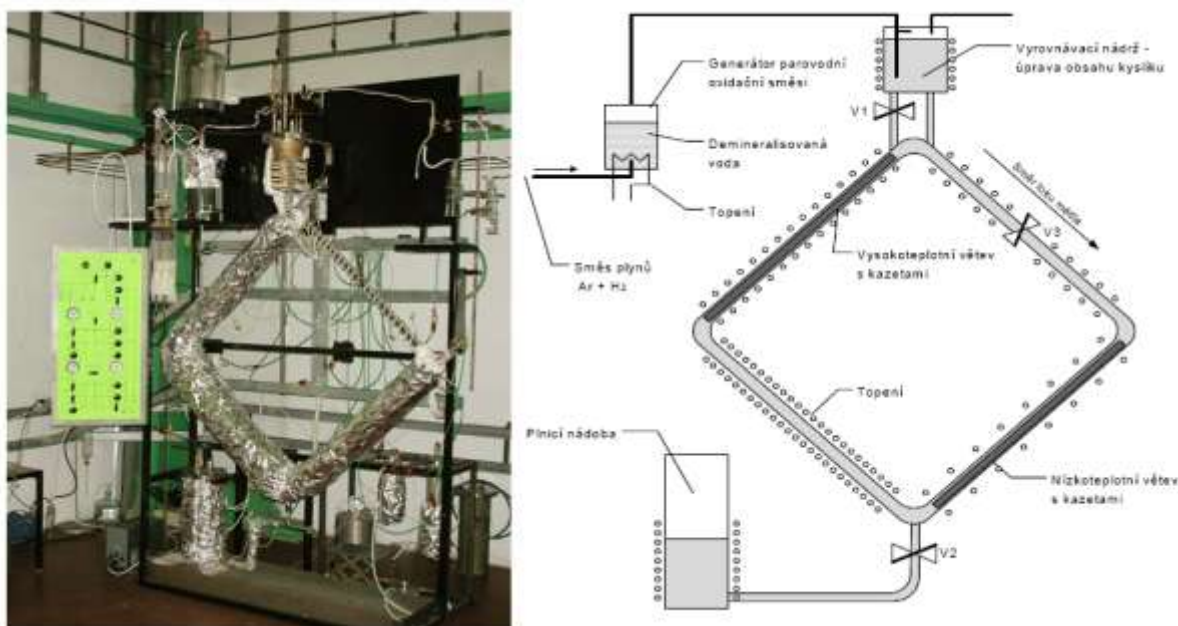
Uvažovaným chladicím médiem obálky navrhovaných fúzních reaktorů je plynné helium. Jistá část reaktorové obálky by měla být chlazena taveninou olovo-lithium. Tavenina bude sloužit jako množivá obálka pro souběžnou produkci tritia přeměnou z lithia.

Z tohoto důvodu je nutný výběr vhodných konstrukčních materiálů, které budou s chladivem typu Pb/ Pb-Bi /Li-Pb v kontaktu, aby byla zaručena jejich kompatibilita s médiem a korozní a teplotní odolnost [28,29].

Obecně je koroze oceli v prostředí těžkých tekutých kovů způsobena chemickými a fyzikálními ději, které jsou závislé na mnoha faktorech. Ke snížení korozní rychlosti se v současné době používají dva postupy [29]:

- Kyslíková technologie: Na povrchu materiálu je vytvořena ochranná oxidová vrstva Fe_3O_4 . Vznik oxidové vrstvy je dán přítomností kyslíku v eutektiku Pb-Bi. Koncentrace kyslíku je řízena dávkováním ternární plynné směsi $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2-\text{Ar}$ o určitém poměru.
- Inhibiční technologie: Do tekutého kovu se vkládá inhibitor, který na povrchu materiálu vytváří ochrannou vrstvu na bázi karbidů a nitridů.

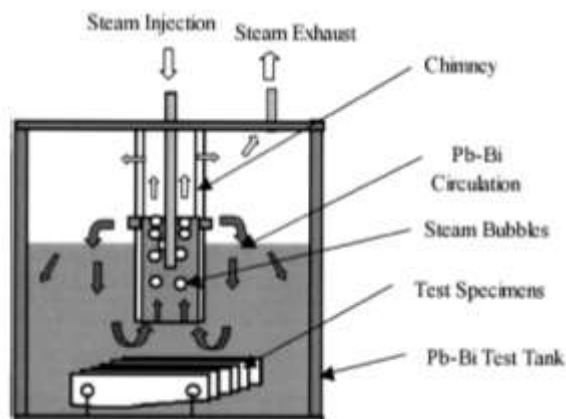
Příklad zkušebního zařízení pro korozní zkoušky v taveninách Pb/Pb-Bi je uvedeno na obr. 4.15. Zařízení je provozováno v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži u Prahy a je zkonstruováno pro dlouhodobé expozice a široké rozmezí podmínek. Zařízení je koncipováno jako klasická konvekční vertikální smyčka s vysokoteplotní a nízkoteplotní větví. Teplota ve vysokoteplotní větví se pohybuje v rozmezí 450-500°C a v nízkoteplotní větví 350-400°C. Za chodu lze upravovat chemické složení média dávkováním inhibitoru a regulováním obsahu kyslíku [28,29]. Jiný typ používaného zkušebního zařízení pro korozní zkoušky je na obr. 4.16. Jedná se o lázeň, do které je injekčně, trubicí vyrobené ze ZrO_2 , vstřikována pára. Ploché vzorky jsou umístěny na dně nádrže vyrobené z Cr-Mo nerezové oceli [30].



Obr. 4.15: Korozní smyčka ÚJV Řež pro taveninu Pb/ Pb-Bi [29].

Podmínky expozice v korozní smyčce (obr. 4.15):

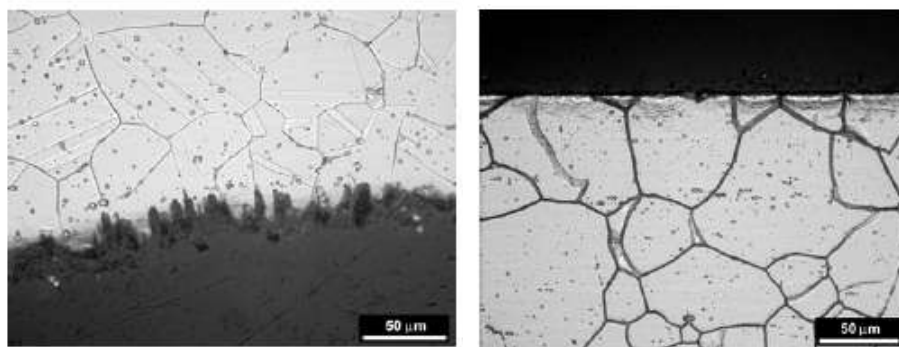
- Teplota NTV 350-400°C
VTP 450-500°C
- Doba expozice 1000h
- Koncentrace kyslíku $2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ [hm%]
- Rychlost proudění 1-2 [cm/s]



Obr. 4.16: Koroze v nádrži Pb-Bi [30].

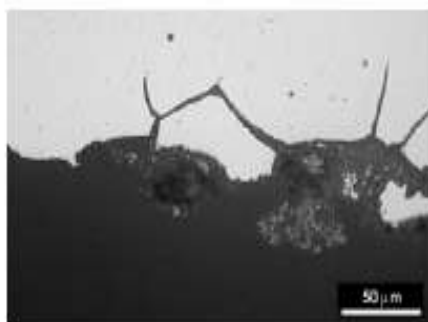
(Steam injection – vstřikování páry ; Steam Exhaust – výstup páry; Pb-Bi circulation – cirkulace Pb-Bi ; Steam Bubbles – bubliny páry; Test specimen – testované vzorky; Pb-Bi test tank - Pb-Bi testovací nádrž)

Z experimentů prováděných v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži u Prahy vyplývá významný vliv kyslíku, který se přidává do eutektika ke snížení korozního napadení. U skupiny korozivzdorných ocelí, středně a nízko legovaných dochází k většímu koroznímu napadení se snižujícím se obsahem kyslíku. Naopak u ocelí chromových a chrom-niklových způsobí vyšší obsah kyslíku napadení po hranicích zrn, tzv. mezikrystalovou korozi (obr. 4.17 b). Na základě těchto výsledků byly materiály rozděleny do tří skupin podle velikosti korozních úbytků. V první skupině se korozní úbytky pohybují v hodnotách do 100 $\mu\text{m}/\text{rok}$ (obr. 4.17 a), ve druhé skupině se úbytky pohybují v rozmezí 100-500 $\mu\text{m}/\text{rok}$ a poslední skupina obsahuje materiály nevhodné pro používání v korozním prostředí s úbytky $> 500 \mu\text{m}/\text{rok}$ (obr. 4.17 c) [29].



a) Korozní úbytek do 100µm/rok
austenitická nerezová ocel

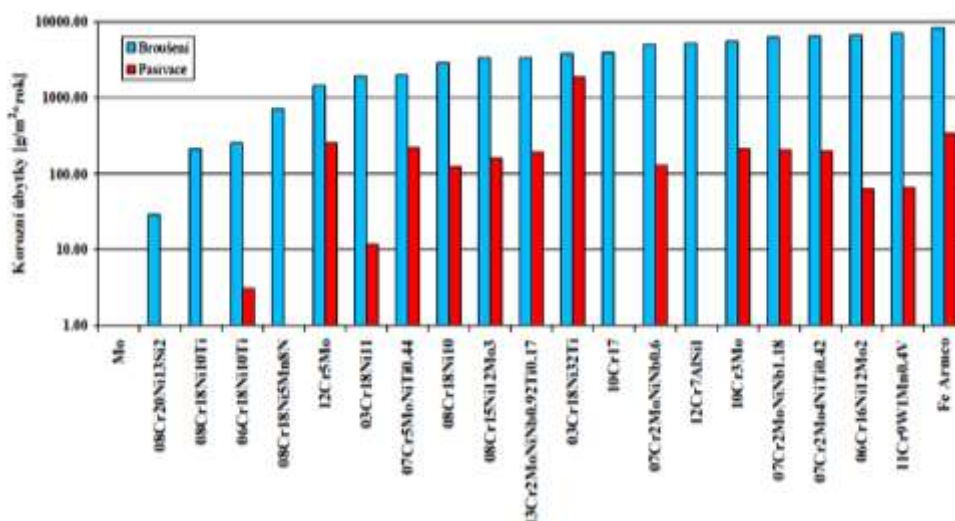
b) Mezikrystalová koroze Cr-Ni ocel



c) Korozní úbytek 1117µm/rok
ocel Fe-armco

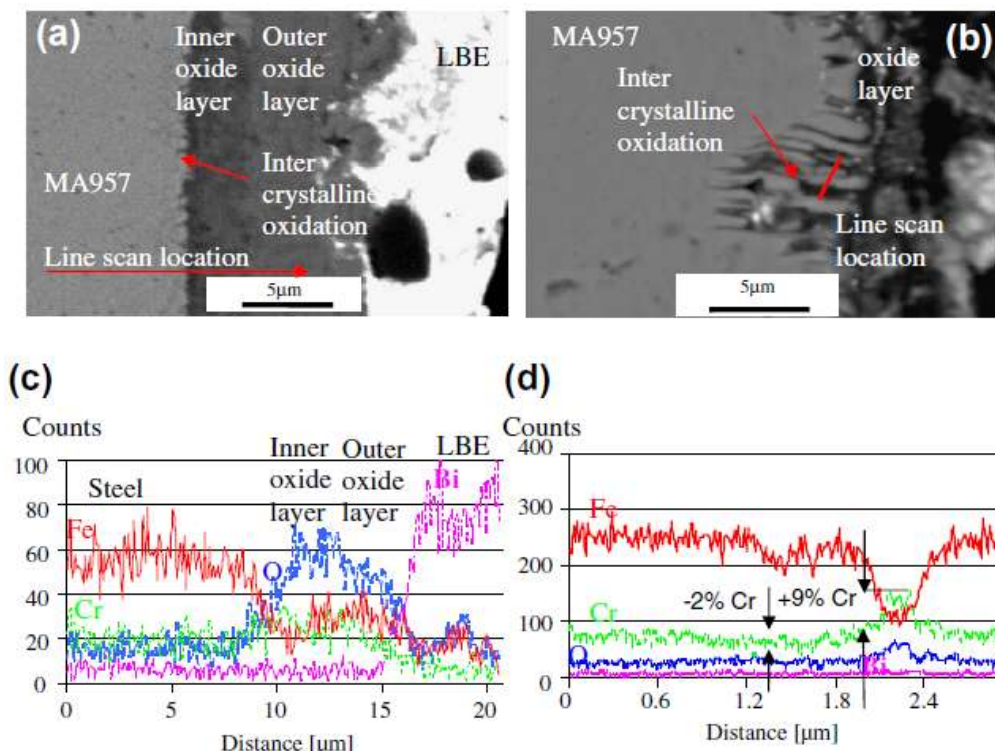
Obr. 4.17: Vliv kyslíku v eutektiku Pb-Bi na korozní napadení ocelí [29].

Na velikost korozního napadení má také vliv stav povrchu. Kárník [28] testoval různé materiály po dobu 1000h v eutektické slitině Pb-Bi. Povrch materiálu vzorků byl buď ponechán ve stavu broušeném nebo byl pasivován. Pasivace byla prováděna při 400°C ve směsi vodní páry s 5% vodíku po dobu 50h. Naměřené výsledky korozních úbytků v g/m²rok ve vysokoteplotní větvi jsou obr. 4.18. Z výsledků korozních úbytků vyplývá, že pasivace u některých druhů ocelí výrazně snižuje korozní poškození.



Obr. 4.18: Korozní úbytky v závislosti na stavu povrchu ve vysokoteplotní větvi [28].

Analýza vrstev po expozici 200h a 600h při teplotě 550°C (O_2 10^{-6} hm% a rychlost proudění 2m/s) v eutektiku olovo-bismut materiálu MA957 je uvedena na obr. 4.19. Po expozici 200h (obr. 4.19 a) byla naměřena tloušťka vnitřní vrstvy 3 μ m a tloušťka vnější vrstvy byla v rozmezí 5-7 μ m. Po expozici 600h (obr. 4.19 b) došlo k silné lokální oxidaci do hloubky 15 μ m. Následná EDX analýza ukázala, že při expozici 200h bylo zaznamenáno zvýšené množství kyslíku a zvýšené množství chromu ve vrstvách. Po expozici 600h byl zjištěn vysoký obsah chromu a zároveň ochuzení o chrom na hranicích zrn. Z naměřených výsledků vyplývá, že dochází k difuzi chromu během korozních zkoušek [31].

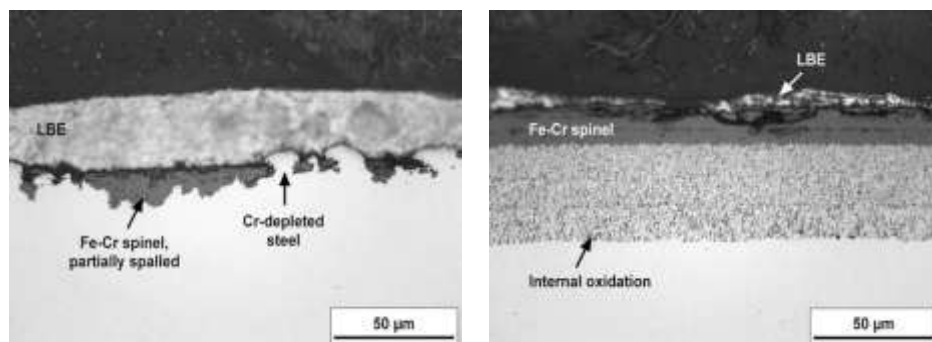


Obr. 4.19: Analýza vrstev po zkoušce v eutektiku olovo-bismut [31].

(Inner oxide layer – vnitřní oxidická vrstva; Outer oxide layer – vnější oxidická vrstva; Line scan location – místo snímání; Inter crystalline oxidation – mezikrystalická oxidace; Counts - počet; Steel - ocel; Distance - dráha; LBE (lead bismut eutectic- eutektikum olovo-bismut)

Podobných výsledků bylo dosaženo i v případě experimentu, kde během expozice docházelo k přerozdělování chromu, lokálnímu ochuzení a obohacení o chrom a k tvorbě Fe-Cr spinelové vrstvy u oceli P91 a 9Cr (obr. 4.20) [32].

Měření mechanických vlastností materiálů AISI 316 (austenitická nerezová ocel) a T91 (martenzitická ocel) ukázalo, že vlivem expozice po dobu 1500h/400°C v eutektiku olovo-bismut dochází poklesu pevnostních vlastností (obr. 4.21). Ocel AISI 316 si zachovává stejný průběh vlastností pevnostních vlastností, ale v případě martenzitické T91 dochází k výraznému poklesu zejména deformačních vlastností oceli [33].

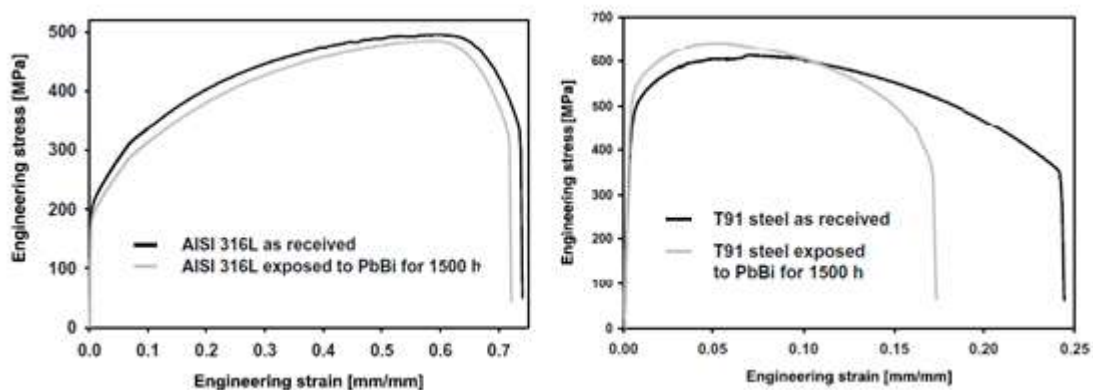


a) 4990h/550°C P122

b) 5000h/550°C ODS ocel 9Cr

Obr. 4.20: Vrstva po zkoušce v eutektiku olovo-bismut [32].

(Fe-Cr spinel partially spalled – Fe-Cr spinel, částečně odprýsknutý; Cr-depleted steel – ocel ochuzená o Cr; Internal oxidation – mezikrystalová oxidace)



Obr. 4.21: Zkouška tahem materiálů v základním stavu a po korozní zkoušce v eutektiku olovo-bismut [33].

(Engineering stress - napětí; Engineering strain – poměrné prodloužení; As received – základní stav; Exposed to PbBi – expozice v PbBi)

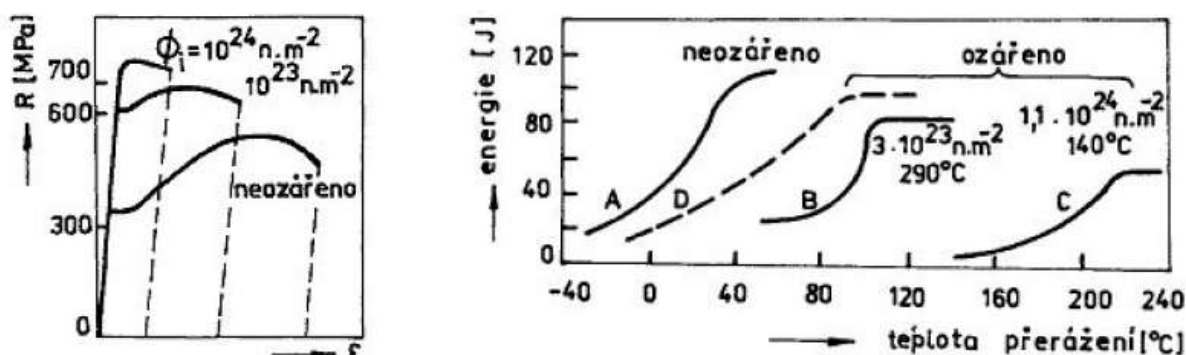
4.5 Radiační poškození

Neutronové záření způsobuje výrazné změny mechanických vlastností materiálů. Tyto změny se projevují radiačním zkřehnutím, které ovlivňuje teplotu zastavení trhliny. Velikost radiačního zkřehnutí je ovlivněna neutronovou dávkou, ozařovací teplotou a chemickým složením oceli. Radiační zkřehnutí je primárním faktorem ovlivňujícím životnost jaderných reaktorů [34].

K poškození materiálů dochází interakcí částic (neutrony, protony, elektrony a/nebo ionty) dopadajícího paprsku s atomy ozařovaného materiálu. Dochází k tepelnému ovlivnění, pokud je dávka neutronu malá, tzn. pod 1eV. Jádro atomu se pouze vychýlí ze své polohy a poté se vrátí zpět. Mohou vznikat natavené a rychle ztuhlé mikrooblasti. Při dostatečné energii min. 25eV dochází ke vzniku bodových poruch. Při srážce s rychlými neutrony získávají zasažená jádra atomů energii o 3 řády větší. Jsou vyražena z uzlové polohy a pohybují se mřížkou. Dochází k sekundárním srážkám mezi ionty a ke vzniku

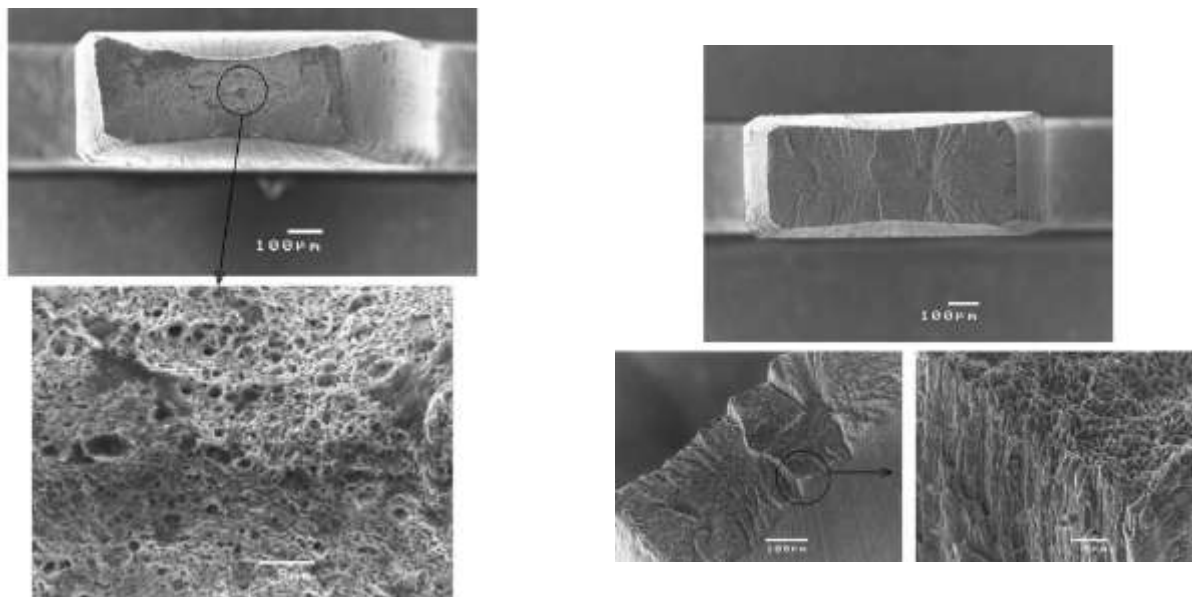
dvojic vakance-intersiciál tzv. Frenkelova páru. Zvýšená koncentrace vakancí urychluje difuzní pochody. Materiál po ozáření rychlými neutrony zvětšuje svůj objem, dochází k tzv. bobtnání (swelling – udává se v %) vlivem ozáření. Na tento jev jsou náchylné zejména austenitické oceli. Vysoká odolnost feritických ocelí proti bobtnání je kombinací nižšího rozložení dislokací v BCC mřížce, nižší relaxační schopnosti mřížky, vysoké samodifuze a nízké produkce helia [35]. Zachycení neutronu v jádře atomu ozařované látky vyvolává transmutaci jádra. Dochází ke vzniku izotopu těžšího prvku nebo iontu jiného prvku. Vznikají nestabilní produkty, např. izotopy s dlouhým poločasem rozpadu [33].

Vznik Frenkelových poruch se projevuje na mechanických vlastnostech jako radiační zpevnění. S rostoucí dávkou ozáření roste mez kluzu a pevnost a dochází k poklesu tažnosti, kontrakce a u nelegovaných a nízkolegovaných ocelí dochází také k poklesu houževnatosti (obr. 4.22) [34].



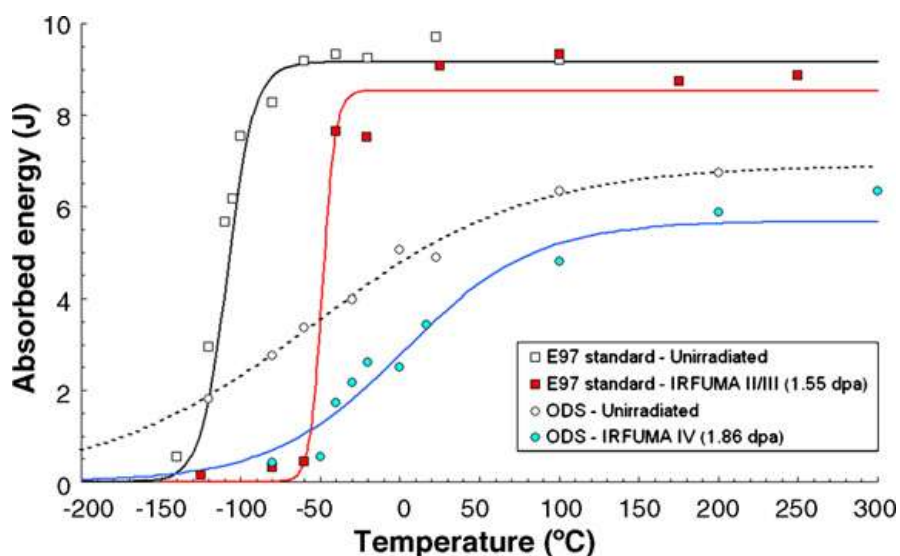
Obr. 4.22: Projevy radiačního poškození [34].

Nanoklastry na bázi Y_2O_3 zamezují radiačnímu zkřehnutí tím, že zachycují atomy helia, které vzniká jadernou transmutací. Helium se také používá jako chladivo jaderného reaktoru PBMR (Pebble Bed Modular Reactor). Helium tvoří v materiálu bubliny, segreguje většinou na hranicích zrn nebo na mřížkových poruchách. V práci [36] byla provedena analýza lomových ploch u vzorků z 14%Cr ODS oceli před ozáření a po ozáření. Vzorky byly ozařovány po dobu jednoho roku dávkou neutronů 20dpa v zařízení STIP II za teploty $>250^\circ\text{C}$. Porovnání ozářeného a neozářeného stavu je uvedeno na obr. 4.23. Na lomových plochách neozářených vzorků byly identifikovány jamky o velikosti $1\mu\text{m}$, které jsou iniciovány na malých oxidických částicích. U vzorků ozářených dávkou neutronu 20dpa byl identifikován podobný typ lomu. Na lomové ploše se objevily četné trhliny vláknitého vzhledu a velké množství malých prasklinek v řádu od $1\mu\text{m}$ až po několik μm . Interkrystalický lom si i po ozáření zachoval tvárný charakter. Došlo ovšem vlivem ozáření ke snížení tažnosti materiálu. Autor práce [36] došel k závěru, že feritické 14%Cr ODS oceli jsou odolné vůči zkřehnutí.

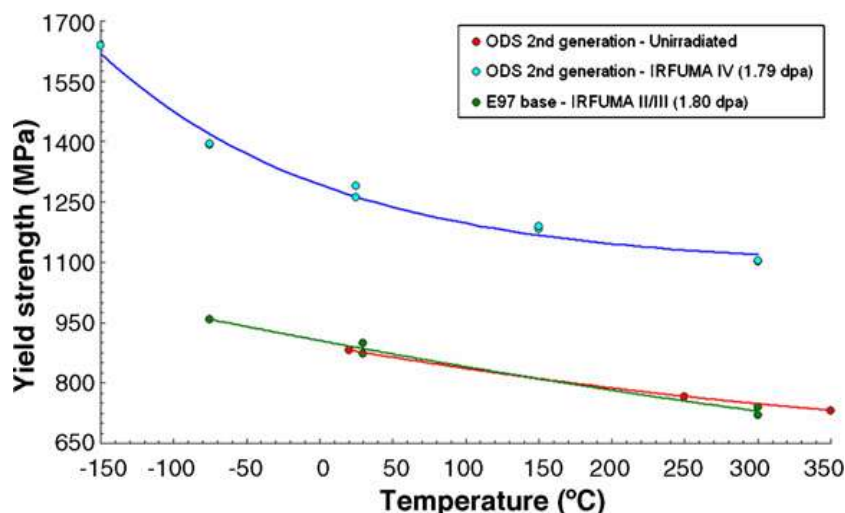


Obr. 4.23: Mikrostruktura feritické 14%Cr ODS oceli před ozářením (vlevo) a po ozáření (vpravo) [36].

Na obr. 4.24 a 4.25 jsou porovnány mechanické vlastnosti oceli ODS a oceli Eurofer před a po ozáření. Ocel ODS byla ozařována dávkou 1,86 dpa a ocel Eurofer 1,55 dpa při teplotě 300°C. Z výsledků experimentu je patrné, že došlo k výraznému zpevnění ODS oceli a ke snížení její houževnatosti po ozáření. Posun tranzitní teploty DBTT je v případě oceli Eurofer po ozáření 100°C a u oceli ODS je posun 65°C [37].



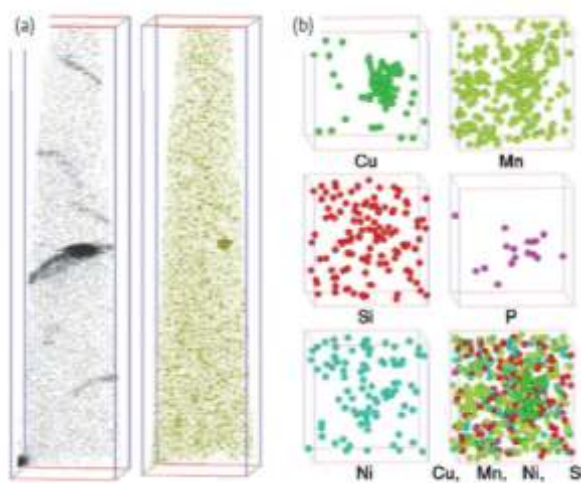
Obr. 4.24: Projevy radiačního poškození [37].



Obr. 4.25: Projevy radiačního poškození [37].

(Absorbed energy – absorbovaná energie; Yield strength – mez kluzu; Temperature – teplota)

Vývoj radiačního poškození závisí na metalurgických faktorech (čistota, struktura materiálu, velikost zrna) a podmínkách ozáření. Nejodolnější je popuštěný martenzit a popuštěný bainit z toho důvodu, že poškození se kumuluje pouze v malých rozpadlých oblastech (jehlicích) martenzitu/bainitu. Radiací se urychluje také koroze. Při zachytu neutronu v jádru atomu je vznikající prvek v původním kovu nečistotou. Segreguje většinou na hranicích zrn a je příčinou zkřehnutí. Např. helium nebo vodík se hromadí na mřížkových poruchách a mikrodefektech. Jejich nahromadění způsobuje vznik vysokých tlaků v mikrostruktuře a přispívá k nukleaci a růstu trhliny. V případě ozáření ODS oceli vznikají ve struktuře bodové defekty a jejich shlukováním dochází ke vzniku klastrů o velikosti 1-2nm. Klastry jsou obohaceny o Cu, Mn, Ni a Si a shlukují se kolem dislokací. Fungují jako bariéra pro pohyb dislokací, čímž dochází k nárůstu pevnosti a snížení tažnosti a následnému zkřehnutí materiálu. Na obr. 4.26 (vlevo) jsou patrné shluky klastrů kolem dislokací v materiálu pro reaktorové tlakové nádoby a na obr. vpravo distribuce prvků zobrazena pomocí APT (Atom Probe Tomography) [34,38].



Obr. 4.26: Segregace prvků po ozáření v PRV oceli (reactor pressure vessels) 670°C / 8,6dpa [38].

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Experimentální materiál

Jako experimentální materiál pro dlouhodobé vysokoteplotní zátěžové zkoušky a korozní zkoušky byla použita feritická 14%Cr ODS ocel s výrobním označením ODM401 (Dour Metal, Slovensko). Ocel je chemickým ekvivalentem ODS oceli MA957 (INCO – The International Nickel Company, USA) a byla připravena v souladu s popisem výroby oceli MA957 v patentu firmy INCO [17].

Ocel ODM401 byla vyrobena procesem mechanického legování. Jako výchozí prášky byly použity komerčně dostupné prášky (ferochrom, ferotitan, molybden a oxid ytritý Y_2O_3). Prášky byly míchány ve vysoce-energetickém kulovém mlýnu po dobu 24 h ve vzdušné atmosféře. Po odplynění byl prášek slisován za studena do formy soudržné pelety. Poté byla peleta za teploty 1150°C protlačena do konečného tvaru tyče o \varnothing 30 mm. Po tomto kroku nenásledovalo žádné další tepelné zpracování polotovaru. Chemické složení ODS oceli ODM401 bylo ověřeno emisní spektrální analýzou na přístroji Spectrumat GDS 750 (Leco, USA). Cílem bylo především ověřit, zda chemické složení oceli odpovídá nominálnímu složení oceli MA957 stanovené firmou Inco.

Simulace teplotní a korozní zátěže materiálu byla provedena dlouhodobým vysokoteplotním žiháním a dlouhodobými korozními zkouškami v tavenině olova a slitině olovo-bismut.

Dlouhodobé vysokoteplotní žihání bylo provedeno na části tyče, ze které byly po expozici vyrobeny zkušební tělesa (mini-Charpy KLST tělesa a mini tahová tělesa). Dlouhodobé žihání bylo provedeno při teplotě 650°C po dobu 1000h. Tyč byla vzduchotěsně uzavřena do nádoby z žáruvzdorné oceli obsahující hobliny titanové slitiny jako kyslíkový getter.

Korozní zkoušky v tekutém olovu a eutektiku (tavenině) olovo-bismut byly provedeny přímo na mini-Charpy ohybových tělesech a mini tahových tělesech. Korozní experimenty byly provedeny v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži u Prahy. Experimenty probíhaly v konvekční korozní smyčce (obr. 5.1) při teplotě 600°C (olovo) a 550°C (olovo-bismut) po dobu 1000hodin. V průběhu expozice tavenina proudila okolo povrchu vzorků rychlostí 1-2 cm.s^{-1} . Z důvodu kontroly tvorby oxidické vrstvy na povrchu zkušebních těles byla v tavenině udržována konstantní hladina obsahu kyslíku 10^{-6}hm\% .



Obr. 5.1: Korozní smyčka ÚJV Řež pro taveninu Pb/Pb-Bi.

5.2 Experimentální metody

5.2.1 Hodnocení mikrostruktury

Příprava vzorků

Z experimentálního materiálu byly standardními postupy připraveny metalografické výbrusy. Mikrostruktura připravených vzorků byla pro účely světelné mikroskopie a rastrovací elektronové mikroskopie zviditelněna leštěním slabě leptající koloidní suspenzí SiO₂ (OP-S, Struers, Holandsko).

Pro pozorování transmisní elektronovou mikroskopií byly z experimentálních materiálů připraveny folie. Příprava folií sestávala se ztenčování elektrojiskrově vyřezaných plátek přesně orientovaných vůči ose protlačování polotovaru oceli. Plátky o tl. 1 mm byly oboustranným broušením ztenčeny na tloušťku přibližně 70 µm. Z takto připravených plátek byly vyraženy kotoučky o ø 3 mm. Na přístroji Tenu Pol (Struers, Holandsko) byl v kotoučkách následně proleptán otvor, na jehož okrajích bylo možno pozorovat mikrostrukturu pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

K hodnocení korozního působení na difuzi chromu a titanu v povrchu vzorků vystavených tavenině olovo, resp. olovo-bismut byly pomocí FIB (Focused Ion Beam) jednotky rastrovacího elektronového mikroskopu LYRA3 (Tescan, Česká republika) vyhloubeny příčné řezy o rozměrech 15×15 µm do hloubky přibližně 7 µm.

Pozorování mikrostruktury a chemická analýza

Pozorování mikrostruktury bylo provedeno na rastrovacím elektronovém mikroskopu JSM 6460 (Jeol, Japonsko) s analyzátozem INCA Energy (EDX) a transmisním elektronovém mikroskopu CM12 TEM/STEM (Philips, Holandsko) s analyzátozem EDAX Phoenix (EDX) s ultratenkým okénkem pro RTG mikroanalýzu. Chemické složení experimentálního materiálu bylo ověřeno emisní spektrální analýzou (Spectrumat GDS 750, Leco).

Obrazová analýza

K hodnocení obsahu porozity ve vzorcích byla použita obrazová analýza programem Stream Motion (Olympus, Japonsko). Každý stav byl hodnocen při zvětšení 500x, 1000x a 2000x (po 5ti snímcích) pořízených na neleptaném výbrusu v náhodně vybraných oblastech vzorku.

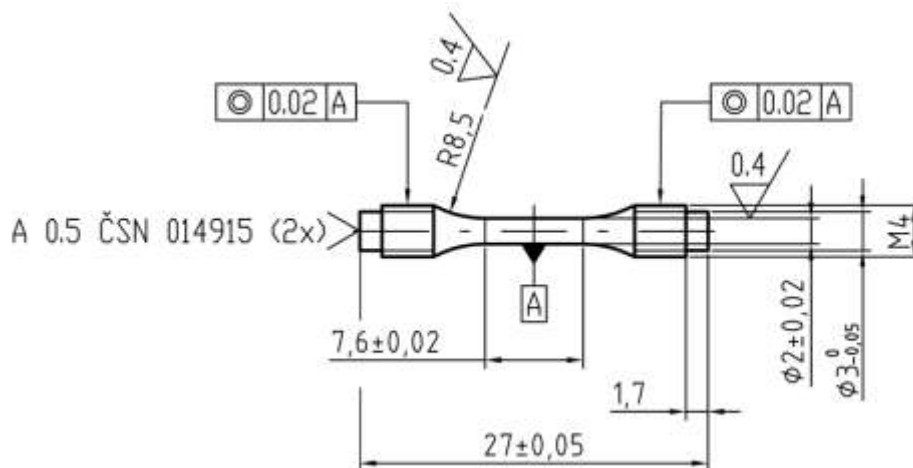
5.2.2 Hodnocení mechanických vlastností

Měření tvrdosti

Tvrdost experimentálního materiálu dle Vickerse byla měřena v souladu s normou ČSN EN ISO 6507. Tvrdost byla měřena na výbrusech připravených standardními metalografickými postupy. Pro měření tvrdosti HV5 byl použit instrumentovaný tvrdoměr sestávající se z univerzálního zkušebního stroje Z 2,5 osazeného tvrdoměrnou hlavou ZHU 0,2 (Zwick/Roell, SRN). Výsledky měření byly zpracovány pomocí programu TestXpert (Zwick/Roell, SRN). U každého vzorku bylo měřeno 10 vpichů a statisticky určen průměr a směrodatná odchylka. Vzdálenost jednotlivých vtisků od sebe odpovídala příslušné normě.

Zkouška tahem

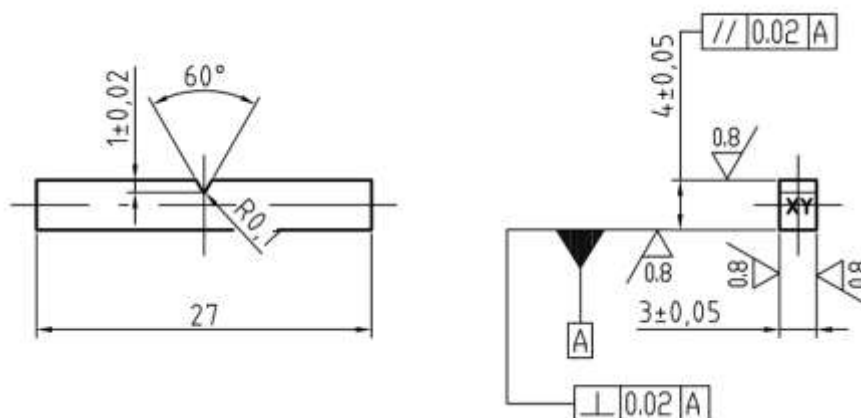
Zkouška tahem byla provedena dle normy ČSN EN 10002-1. Zkoušky se prováděly na zkušebním stroji Z050 (Zwick/Roell, SRN) do přetržení zkušební tyče. Pro zkoušku tahem byly použity poměrné válcové zkušební tyče se závitovou hlavou s počátečním průměrem měrné délky D_0 2 mm a měrnou délkou L_0 10 mm (viz. obr. 5.2). Zkušební tyče byly orientovány podélnou osou rovnoběžně s osou protlačování polotovaru. Zatěžování bylo prováděno rychlostí 0,2 mm/min. Zkoušky byly prováděny při pokojové teplotě. Vzhledem k subtilnosti zkušebních těles byl místo mechanického průtahoměru použit bezkontaktní laserový 3D ESPI (Electronic Speckle Pattern Interferometry) systém Q-300 (Dactec Dynamic, SRN).



Obr. 5.2: Rozměry tahové zkušební tyče.

Zkouška rázem v ohybu

Instrumentovaná zkouška rázem v ohybu byla provedena v rozmezí teplot $-180 \div +23^\circ\text{C}$ dle normy ČN EN 10045-1 a ČSN EN ISO 14556 pro pokojovou teplotu a dle ČSN ISO 148 při nižších teplotách. Pro zkoušku byla použita zkušební tělesa mini Charpy typu KLST o rozměrech $4 \times 4 \times 27 \text{ mm}^3$ s V-vrubem dle normy DIN 50115 (viz. obr. 5.3). Zkušební vzorky byly orientovány podélnou osou rovnoběžně s osou protlačování polotovaru. Směr šíření trhliny byl kolmý na směr osy protlačování polotovaru (orientace tělesa L-R podle normy ASTM E23). Zkoušky byly provedeny na instrumentovaném rázovém kladivu B5113.303 (Zwick/Roell, SRN) o kapacitě 15 J. Ochlazování vzorků bylo prováděno v lihové lázni chlazené kapalným dusíkem nebo v kryostatu chlazeném parami dusíku.



Obr. 5.3: Rozměry KLST ohybového tělesa.

5.2.3 Fraktografická analýza lomových ploch

Faktografická analýza lomových ploch byla provedena u všech zlomených vzorků. Lomové plochy byly dokumentovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu JSM 6460 (Jeol, Japonsko) a laserového rastrovacího konfokálního mikroskopu OLS 3100 (Olympus, Japonsko). Na úrovni makrofraktografie byl hodnocen celkový vzhled lomové plochy. Na úrovni mikrofraktografie byly studovány lomové plochy všech vzorků prostřednictvím SEM/ rastrovacího elektronového mikroskopu. U každého vzorku byl zjišťován mechanismus lomů, a pokud to bylo možné, bylo identifikováno místo iniciace.

5.3 Výsledky experimentu

5.3.1 Hodnocení mikrostruktury

Chemické složení

Chemické složení experimentální oceli ODM401 a její porovnání s komerčně vyráběnou ocelí MA957 je uvedeno v tabulce 5.1.

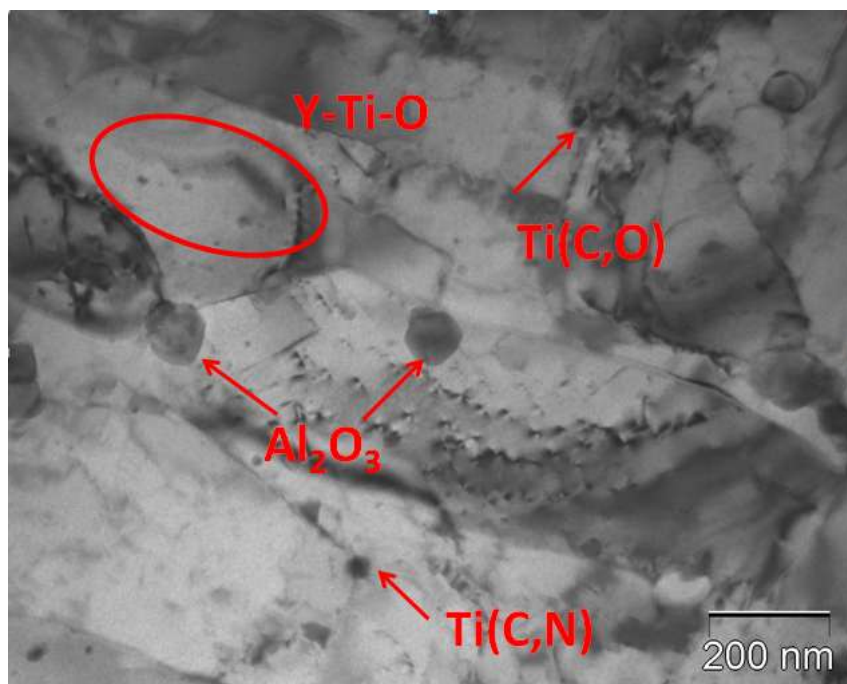
Tabulka 5.1 Chemické složení oceli ODM401 a oceli MA957

Prvek [hm.%]	Cr	Ti	Mo	Y ₂ O ₃	Fe	Al	C
Nominální složení oceli MA957	14	0,9	0,3	0,25	bal.	-	-
Naměřené složení oceli ODM401	13,6	0,85	0,29	0,25	bal.	0,06	0,007

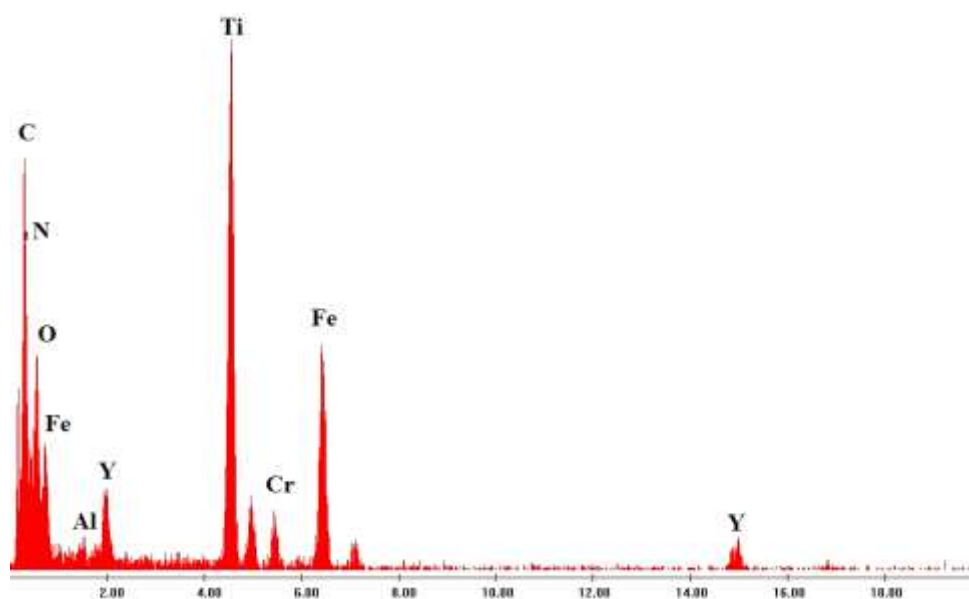
Mikrostruktura v základním stavu

Mikrostruktura oceli v základním stavu byla tvořena feritickými zrny protáhlými ve směru protlačování. V podélném směru dosahovala zrna délky ~ 20 µm (obr. P.1) a ve směru příčném dosahovala rovnoosá zrna velikosti ~ 1-2 µm (obr. P.2). V jednotlivých zrnech byly patrné dislokace zachycené na jemných disperzních částicích na bázi yttria (obr. P.3).

EDX analýzou byla provedena identifikace částic (obr. 5.4). Ve struktuře se vyskytovaly částice Al₂O₃, tzv. komplexní oxidy, které jsou ve struktuře jako nečistoty zanesené během procesu mletí. Tyto agregátní oxidy dosahovaly velikosti 100 ~ 400 nm (v podélném směru). Dále byly identifikovány karbonitridy a karbooxidy na bázi titanu Ti(C,O) a Ti(C,N). Částice Ti(C,N) dosahovaly velikost až 250 nm v podélném směru a byly větší než částice Ti(C,O), které dosahovaly velikosti kolem 80 nm. Částice Ti(C,N) se vyskytovaly převážně na hranicích feritických zrn. V částicích Ti(C,O) a Ti(C,N) a jejich bezprostředním okolí byla zjištěna zvýšená koncentrace yttria (obr. 5.5). Disperzní komplexní částice Y-Ti-O o velikosti kolem 20nm se nacházely především po hranicích zrn (obr. P.4), ale byly pozorovány i uvnitř feritických zrn



Obr. 5.4: Mikrostruktura oceli ODM401 v základním stavu (TEM).

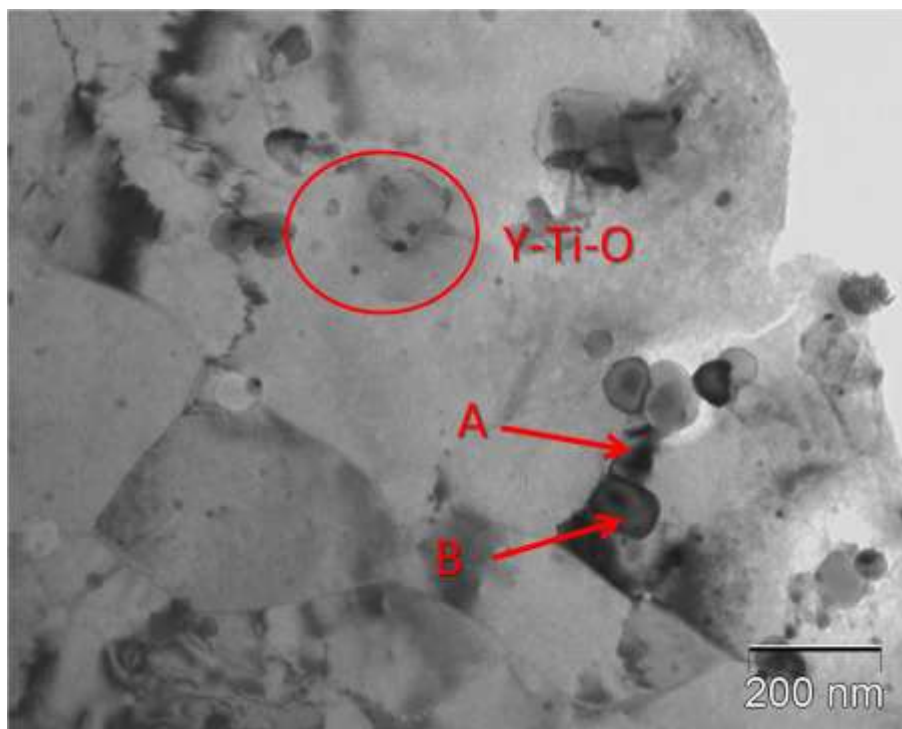


Obr. 5.5: EDX spektrum částice Ti(C,O) se zvýšeným obsahem Y.

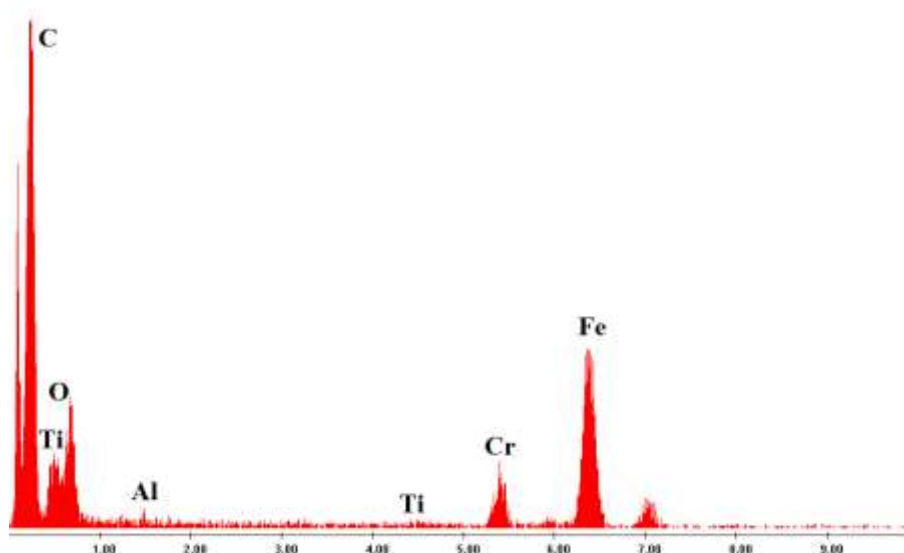
Mikrostruktura po dlouhodobém žíhání

Mikrostruktura po dlouhodobém žíhání byla tvořena feritickými zrny. Nebylo pozorováno výrazné zhrubnutí zrn oproti základnímu stavu. V podélném směru dosahovala feritická zrna velikosti okolo 20 μm (obr. P.5) a ve směru příčném 2 μm (obr. P.6). V průběhu teplotní expozice došlo k hrubnutí oxidických částic Al_2O_3 a k precipitaci částic Ti(C,O), Ti(C,N) a Al_2O_3 převážně na hranicích feritických zrn.

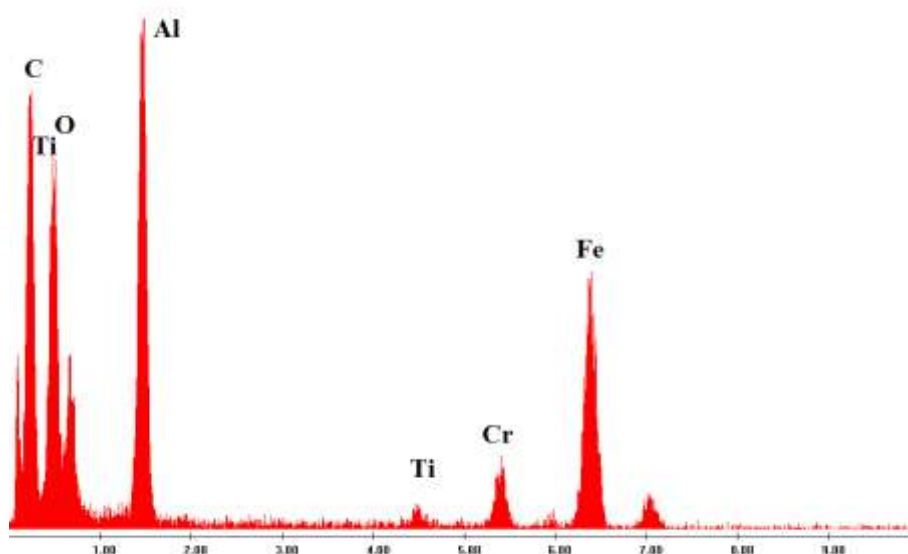
EDX analýzou byla provedena identifikace částic (obr. 5.6). Ve struktuře byly nalezeny komplexní oxidy Al_2O_3 , částice $\text{Ti}(\text{C},\text{O})$, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ a disperzní částice Y-Ti-O. EDX analýzou bylo dále zjištěno, že částice Al_2O_3 a částice $\text{Ti}(\text{C},\text{O})$ a $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ byly obohaceny o chrom (obr. 5.7 a),b)). K výraznější změně velikosti došlo u částic Al_2O_3 a částic na bázi titanu v průměru asi o 30 - 50 μm . V tabulce 5.2 jsou porovnány velikosti částic v základním stavu a ve stavu po dlouhodobém žíhání.



Obr. 5.6: Mikrostruktura oceli ODM401 v žíhaném stavu; směr T (TEM).



a) Oblast A /částice $\text{Ti}(\text{C},\text{O})$



b) Oblast B /částice Al_2O_3

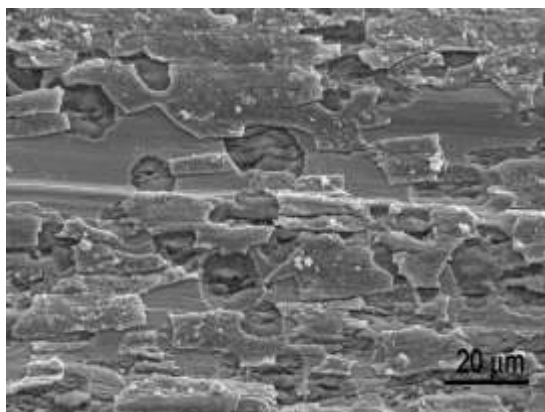
Obr. 5.7: EDX spektrum částic oceli ODM401 v žíhaném stavu.

Tabulka 5.2 Porovnání velikosti částic ve studované oceli v základním stavu (A.R.) a po dlouhodobém žíhání (I.A.).

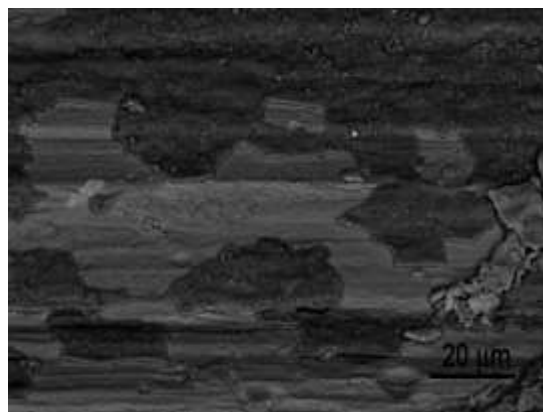
Částice	Velikost částic [nm]			
	ODM401 A.R.		ODM401 I.A.	
	L	T	L	T
Al_2O_3	400	100	400	150
Ti(C,N)	250	100	250	150
Ti(C,O)	30-80	80	50-80	120
Y-Ti-O	20	20	20	20-30
Zrno	20 000	2 000	20 000	2 000

Mikrostruktura po korozi v taveninách olova

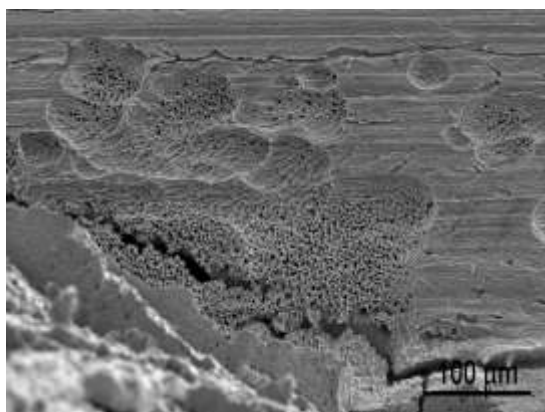
Povrch vzorků po korozi v taveninách olova je uveden na obr. 5.8. Tloušťka oxidických vrstev po korozi v olovu dosahovala 300 nm a po korozi v eutektiku olovo-bismut pouze 100 nm. V případě koroze v tavenině olova při teplotě 600°C došlo k napadení povrchu (obr. 5.8c). V povrchu oceli se vytvořily důlky o velikosti až 300 μm v místech, kde už byly části oxidické vrstvy odloupenuté. Byla provedena EDX analýza oxidické vrstvy v místě uvedeném na obr. 5.9 pro ocel ODM401 Pb a na obr. 5.10 pro ocel ODM401 Pb-Bi. Výsledky analýz jsou uvedeny v tabulce 5.3 a v tabulce 5.4.



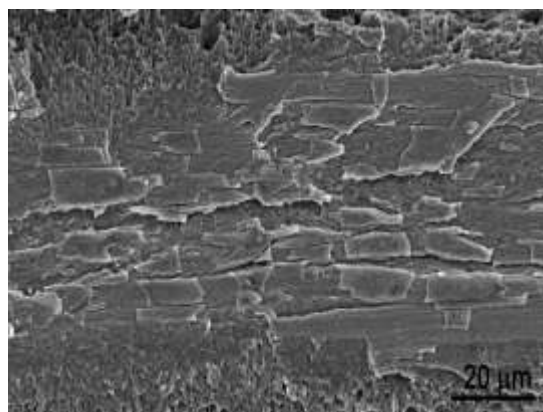
a) ODM401 Pb; 1000x



b) ODM401 Pb / BSE; 1000x

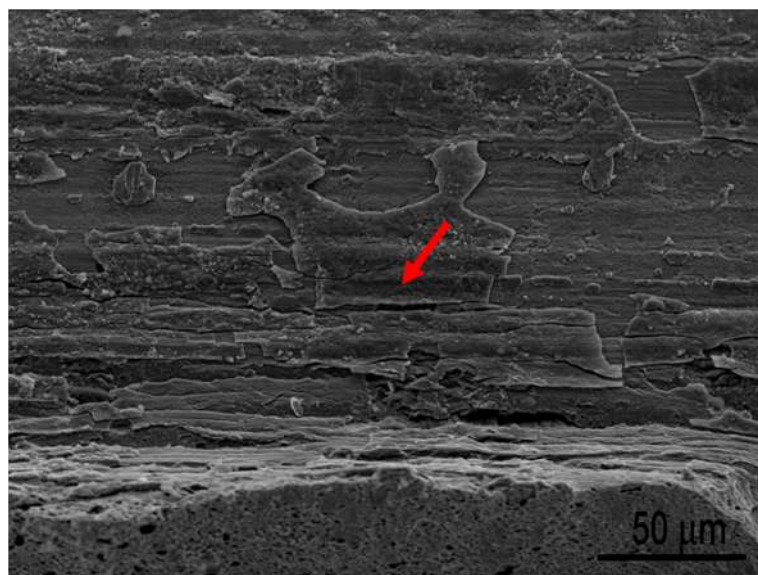


c) ODM401 Pb; 200x



d) ODM401 Pb-Bi; 1000x

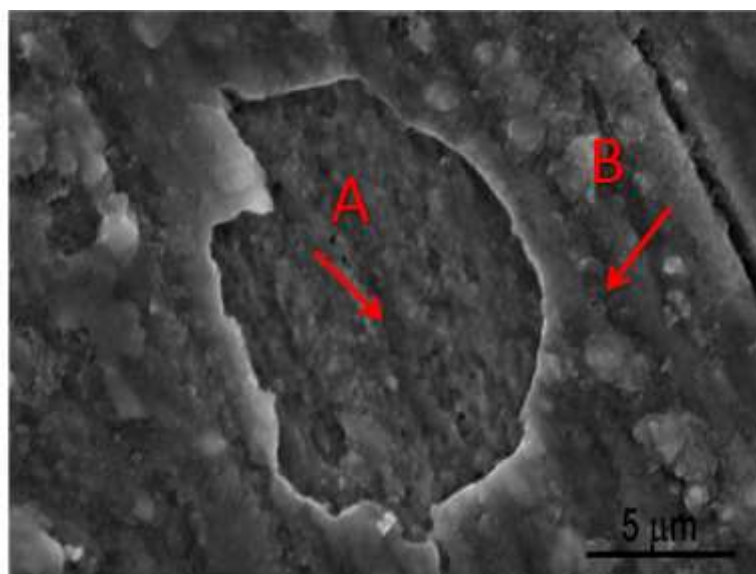
Obr. 5.8: Povrch vzorků po korozních zkouškách (SEM).



Obr. 5.9: Místo analýzy oxidické vrstvy oceli ODM401 Pb (SEM).

Tabulka 5.3 Výsledek EDX analýzy oxidické vrstvy oceli ODM401 Pb.

Prvek	hm. %	at. %
O	18,16	58,17
Ti	5,02	5,37
Cr	20,27	19,97
Fe	17,97	16,49
Pb	1,35	0,36
celkem	61,41	



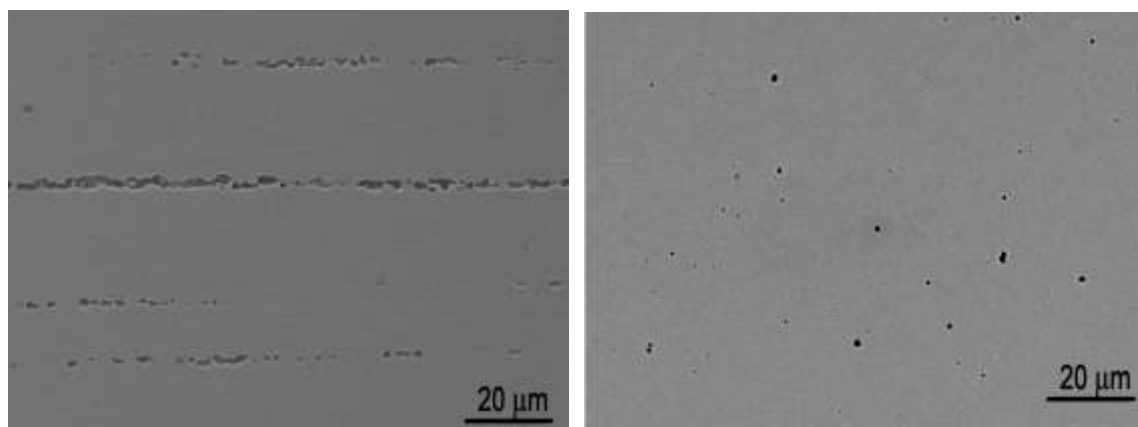
Obr. 5.10: Místo analýzy oxidické vrstvy oceli ODM401 Pb-Bi (SEM).

Tabulka 5.4 Výsledek EDX analýzy oxidické vrstvy oceli ODM401 Pb-Bi.

Místo/prvek [hm. %]	O	Ti	Cr	Fe	Mo	Pb	Bi
A	-	-	11,49	86,7	0,58	0,14	1,09
B	18,03	3,23	30,62	46,66	-	1,31	0,15

Hodnocení porozity

K hodnocení obsahu porozity v oceli ODM401 bylo použito obrazové analýzy. V příloze jsou snímky jednotlivých studovaných stavů oceli při zvětšení 500x (obr. P.7-10). V základním stavu dosahoval plošný obsah pórů 0,16%. Jak je zřejmé z výsledků vzorku po dlouhodobé teplotní expozici při 650°C/1000h došlo k nárůstu obsahu porozity (viz. tabulka 5.5). Ve stavu po korozi v taveninách olova nebyl pozorován nárůst obsahu pórů jako v případě vzorku po dlouhodobém žíhání. Nárůst pórů je vysvětlován relaxací vnitřního napětí. Pro ilustraci je uveden snímek pórů v základním stavu ve směru longitudinálním a transverzálním při zvětšení 1000x (obr. 5.11).



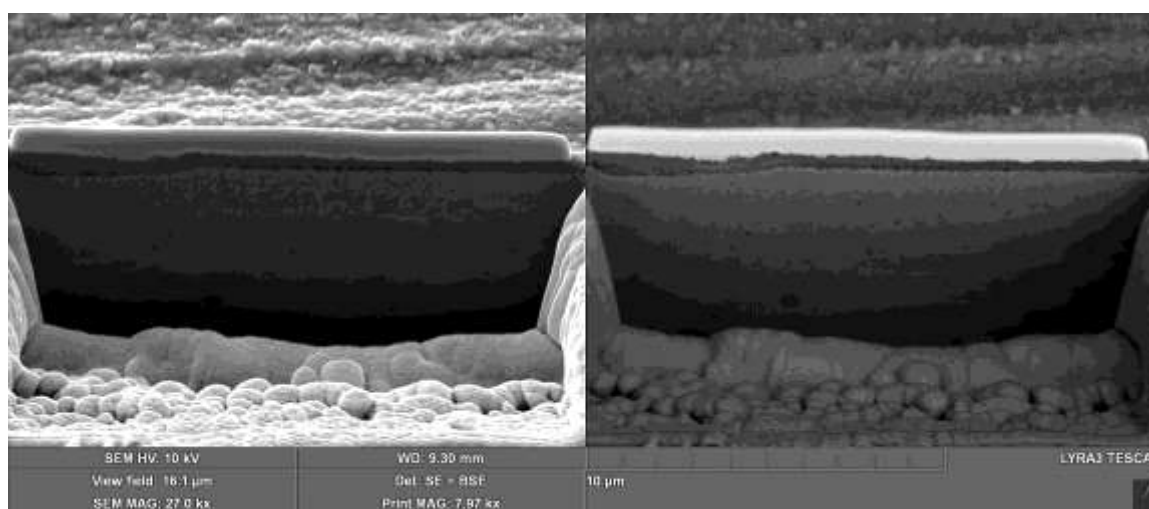
a) směr L
b) směr T
Obr. 5.11: Porozita v oceli ODM401 v základním stavu (SEM).

Tabulka 5.5 Výsledky obrazové analýzy.

Stav	ODM401 A.R	ODM401 I.A.	ODM401 Pb	ODM401 Pb-Bi
podmínky	výchozí stav	650°C/1000h	600°C/1000h	550°C/1000h
% pórů	0,16	0,20	0,12	0,14

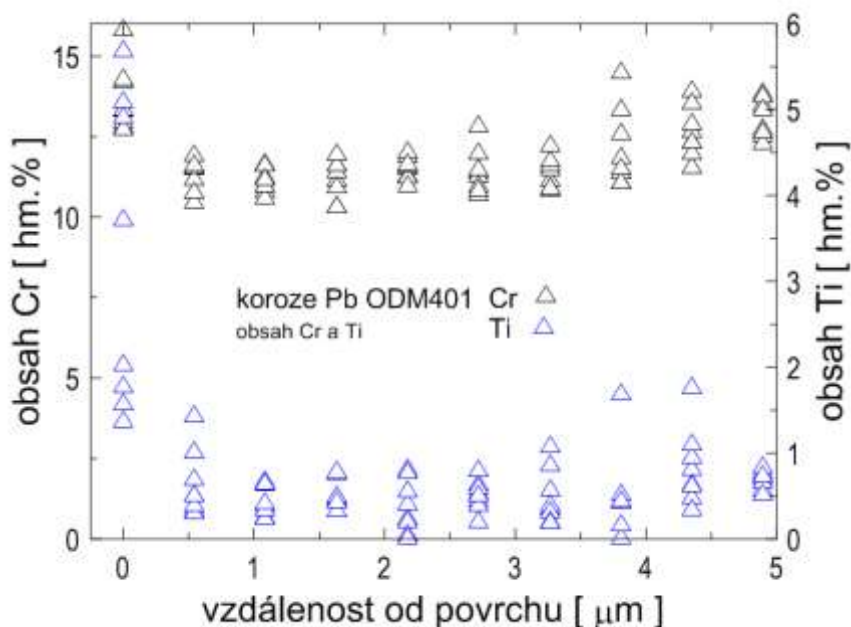
Chemická analýza obsahu Cr a Ti v povrchové vrstvě

Plošná chemická analýza obsahu Cr a Ti u vzorků po korozi v tekutém olovu a eutektiku olovo-bismut byla provedena na řezu povrchovou vrstvou vzorků. Na povrchu vzorku byl pomocí techniky FIB (Focused Ion Beam) vyroben příčný zářez $15 \times 15 \mu\text{m}$ do hloubky $7 \mu\text{m}$ (obr. 5.12). Analýza byla zaměřena na změnu koncentrace chromu a titanu směrem od zkorodované vrstvy do jádra vzorku. Analyzovaná plocha u vzorku ODM401 Pb byla $4,9 \times 7 \mu\text{m}$ a u vzorku ODM401 Pb-Bi $4,10 \times 4,7 \mu\text{m}$.

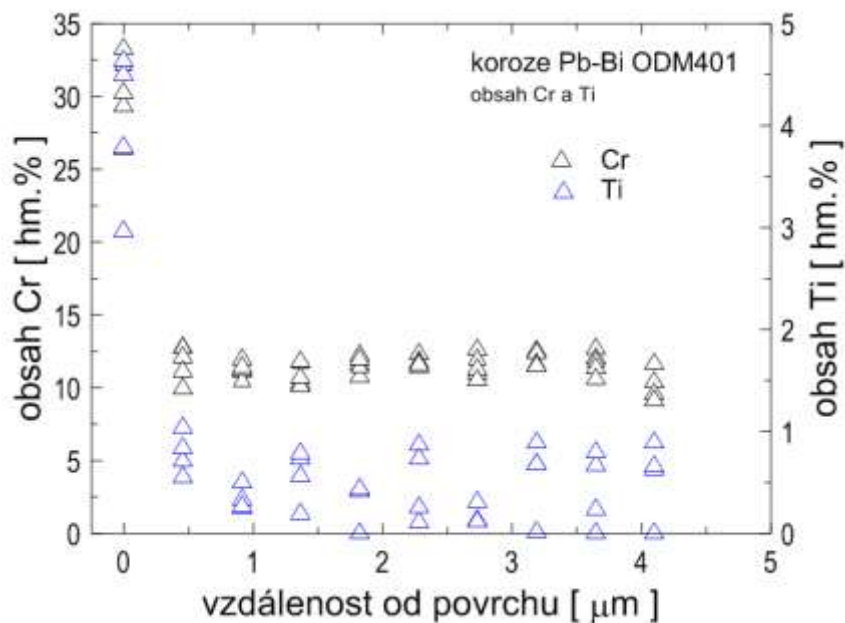


Obr. 5.12: Odprášená vrstva pomocí FIB; vzorek ODM401 Pb-Bi (vlevo-signal sekundárních elektronů, vpravo-signal zpětně odražených elektronů).

Z vyhodnocených výsledků (obr. 5.13 – 5.14) vyplývá, že během korozní expozice docházelo k výrazné difuzi chromu směrem k povrchu. Při expozici v eutektiku olovo-bismut, kde byla teplota nižší (550°C), byla naměřena téměř dvojnásobná koncentrace chromu v oblasti těsně pod zkorodovanou vrstvou než v případě expozice v tekutém olovu při teplotě 600°C. V případě EDX analýzy titanu nebyl zaznamenán výrazný rozdíl v naměřených hodnotách.



Obr. 5.13: Plošná EDX analýza obsahu Cr a Ti - vzorek ODM401 Pb.



Obr. 5.14: Plošná EDX analýza obsahu Cr a Ti - vzorek ODM401 Pb-Bi.

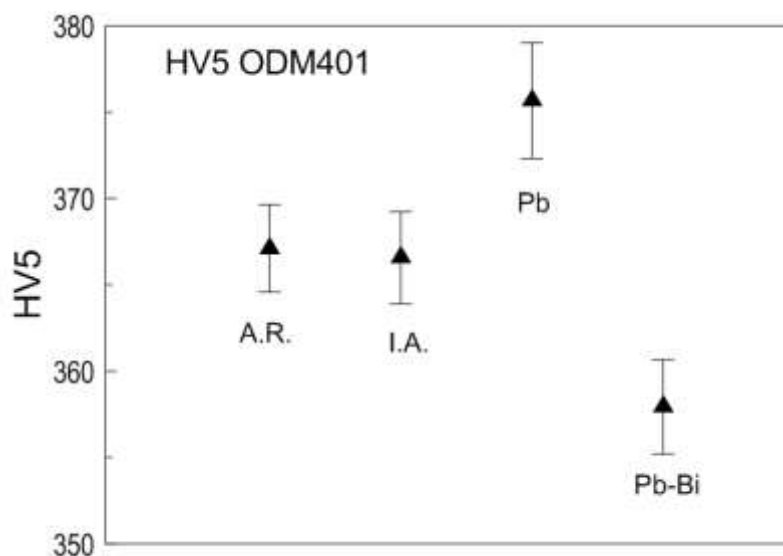
5.3.2 Hodnocení mechanických vlastností

Měření tvrdosti

Naměřené hodnoty tvrdosti byly zpracovány statisticky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.6 a na obr. 5.15. Tvrdost dosahovala hodnot okolo 358 - 375 HV5. Rozptyl tvrdosti je u všech vzorků kromě ODM401 Pb podobný.

Tabulka 5.6 Výsledky měření tvrdosti HV5.

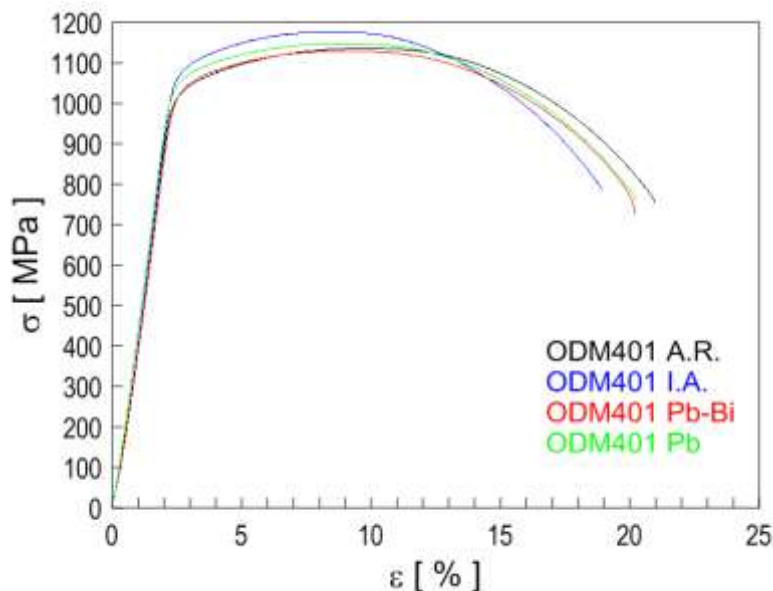
ODM401 A.R.	ODM401 I.A.	ODM401 Pb	ODM401 Pb-Bi
366,55	367,92	374,93	358,45
366,55	369,31	372,10	359,78
369,31	367,92	380,67	362,46
372,10	370,70	377,78	359,78
367,92	365,18	379,22	358,45
365,18	363,82	377,78	355,81
366,55	366,55	377,78	355,81
362,46	367,92	370,70	359,78
367,92	363,82	373,51	353,20
366,55	362,46	370,70	355,81
$367,11 \pm 2,53$	$366,56 \pm 2,67$	$375,52 \pm 3,62$	$357,93 \pm 2,73$



Obr. 5.15: Hodnoty tvrdosti HV5.

Zkouška tahem

Výsledky získané při zkouškách tahem pro vzorky v základním stavu, ve stavu po dlouhodobém žhání a po korozi v taveninách olova jsou uvedeny na obr. 5.16 a v tabulce 5.7.



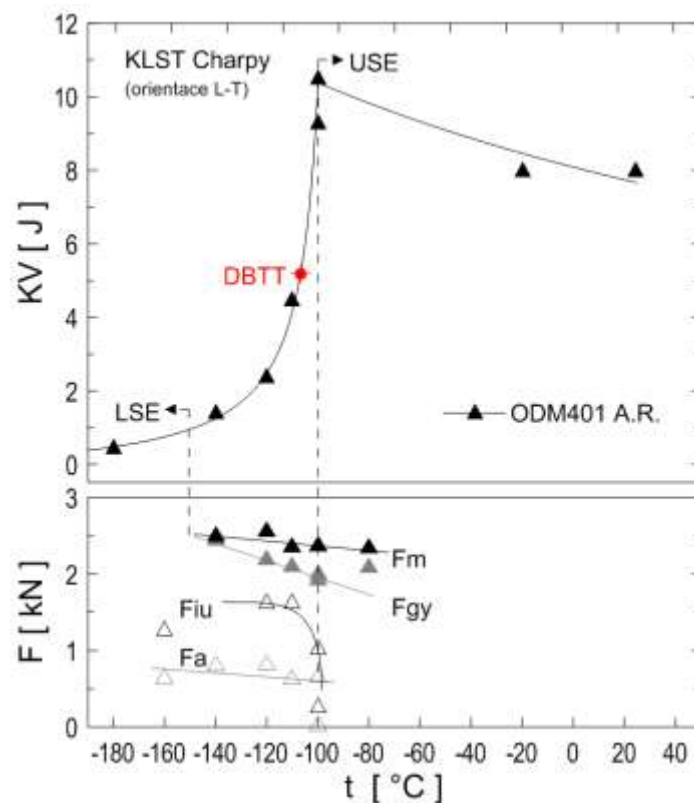
Obr. 5.16: Statické tahové křivky.

Tabulka 5.7 Napěťové a deformační charakteristiky experimentální oceli ODM401.

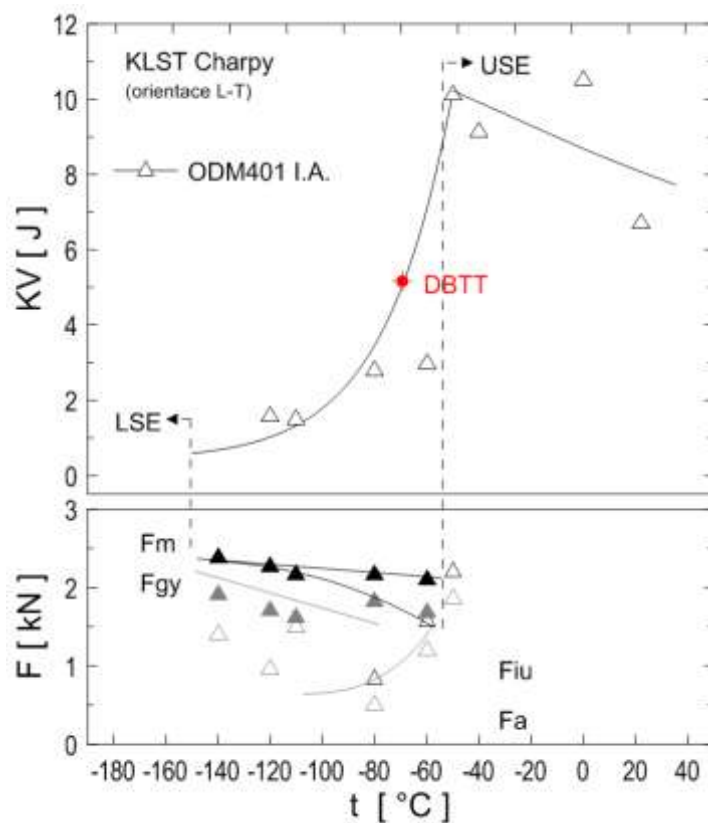
Vzorek	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	R_f [MPa]
ODM401 A.R.	1020,7	1135,92	753,45
ODM401 I.A.	1090,9	1177,70	785,95
ODM401 Pb	1059,7	1147,78	760,75
ODM401 Pb-Bi	1028,5	1130,16	727,20

Zkouška rázem v ohybu

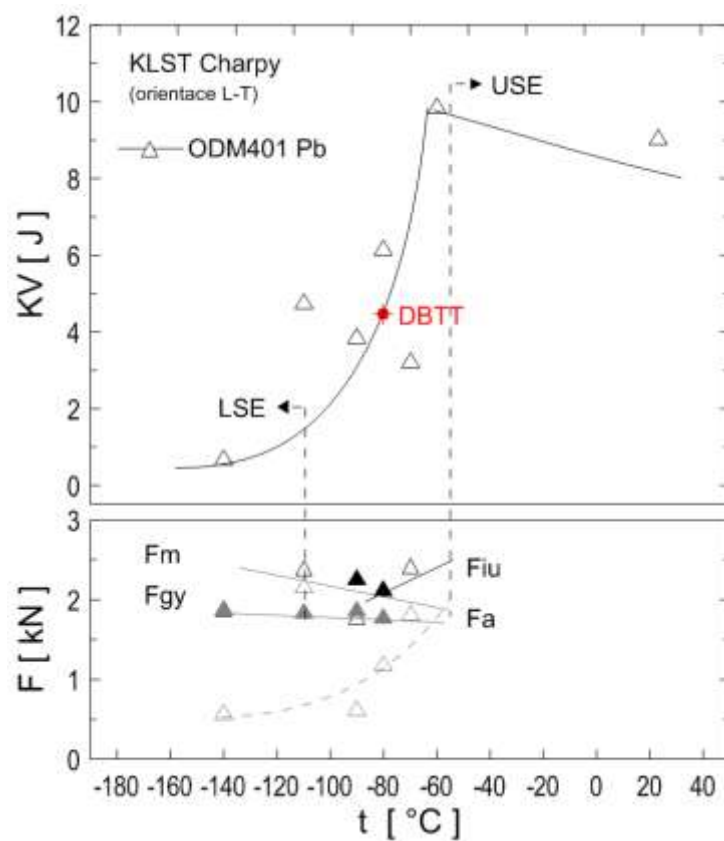
Zjištěné teplotní závislosti nárazové práce jsou uvedeny na obr. 5.17 – obr. 5.20. Na obr. 5.17 je uvedena teplotní závislost nárazové práce oceli ODM401 v základním stavu. Tranzitní teplota přechodu tvárného a štěpného lomu (DBTT) oceli ODM401 v základním stavu byla stanovena na -105°C . Na obr. 5.18 je uvedena teplotní závislost nárazové práce oceli ODM401 ve stavu po dlouhodobém žhání. Tranzitní teplota přechodu tvárného a štěpného lomu (DBTT) oceli ODM401 po dlouhodobém žhání byla stanovena na -60°C . Tranzitní teplota přechodu tvárného a štěpného lomu (DBTT) oceli ODM401 po korozi v tavenině olova byla stanovena na -80°C (obr. 5.19). Tranzitní teplota přechodu tvárného a štěpného lomu (DBTT) oceli ODM401 po korozi v tavenině olovo-bismut byla stanovena na -60°C (obr. 5.20). Ve všech případech nabývaly spodní prahové hodnoty nárazové práce (LSE-lower shelf energy) hodnot kolem 0,5 J a horní prahové hodnoty nárazové práce (USE-upper shelf energy) okolo 10J. Zjištěné hodnoty nárazové práce a charakteristických sil pro studovanou ocel jsou uvedeny v tabulkách 5.8-5.11.



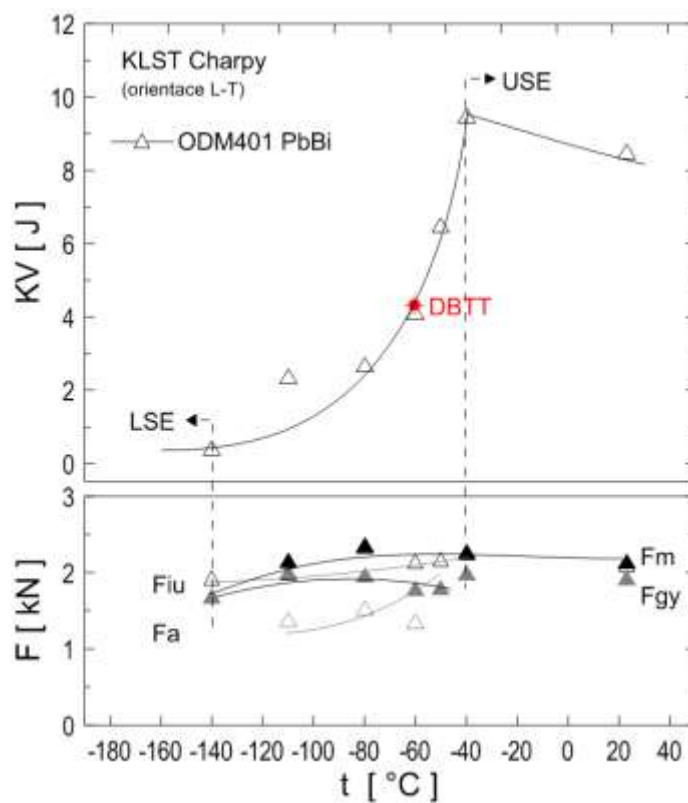
Obr. 5.17: Teplotní závislost nárazové práce oceli ODM401 A.R.



Obr. 5.18: Teplotní závislost nárazové práce oceli ODM401 I.A.



Obr. 5.19: Teplotní závislost nárazové práce oceli ODM401 Pb.



Obr. 5.20: Teplotní závislost nárazové práce oceli ODM401 Pb-Bi.

Tabulka 5.8 Zjištěné hodnoty nárazové práce a charakteristických sil (ocel ODM401 – výchozí stav).

teplota [°C]	KV [J]	F _{gy} [kN]	F _m [kN]	F _{iu} [kN]	F _a [kN]
-180	0,43				
-160	2,34	2,19	2,567	1,262	0,639
-140	1,38	2,44	2,49	2,49	0,797
-120	2,35	2,19	2,55	1,611	0,808
-110	4,43	2,09	2,35	1,609	0,617
-100	9,24	2	2,367	1,013	0,644
-100	10,48	1,92	2,361	0,249	0,016
-80	6,37	2,08	2,338	0,987	0,684
-20	7,96	1,97	2,369		
24,5	7,96	1,97	2,286		

Tabulka 5.9 Zjištěné hodnoty nárazové práce a charakteristických sil (ocel ODM401 – izotermické žíhání 650°C/1000h).

teplota [°C]	KV [J]	F _{gy} [kN]	F _m [kN]	F _{iu} [kN]	F _a [kN]
-140	2,35	1,91	2,385	2,385	1,396
-120	1,57	1,71	2,266	2,266	0,962
-110	1,5	1,62	2,157	2,157	1,494
-80	2,78	1,82	2,168	0,826	0,5
-60	2,97	1,68	2,097	1,565	1,201
-50	10,12	1,85	2,263	2,203	1,854
-40	9,13	1,98	2,135	0,918	0,505
-20	4,87				
0	10,51	1,63	2,159	2,066	1,701
22	6,69	1,59	2,126		

Tabulka 5.10 Zjištěné hodnoty nárazové práce a charakteristických sil (ocel ODM401 – koroze v Pb 600°C/1000h).

teplota [°C]	KV [J]	F _{gy} [kN]	F _m [kN]	F _{iu} [kN]	F _a [kN]
-140	0,665	1,864		1,853	0,565
-110	4,737	1,834		2,368	2,144
-90	3,846	1,856	2,248	1,758	0,604
-80	6,133	1,761	2,103	2,103	1,174
-70	3,21	1,769	2,389	2,389	1,804
-60	9,846				
23	9,027	1,714	2,117		

Tabulka 5.11 Zjištěné hodnoty nárazové práce a charakteristických sil (ocel ODM401 – koroze v Pb-Bi 550°C/1000h).

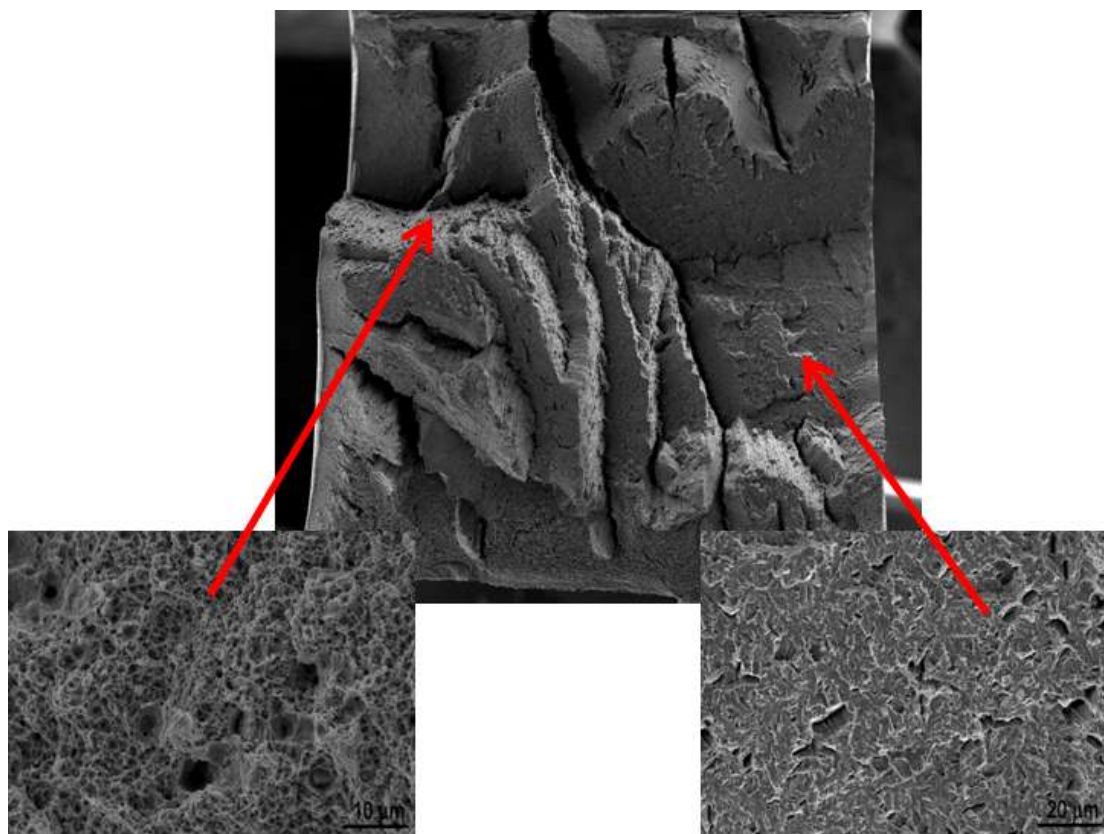
teplota [°C]	KV [J]	F _{gy} [kN]	F _m [kN]	F _{iu} [kN]	F _a [kN]
-140	0,36	1,665		1,905	
-110	2,304	1,97	2,128	1,959	1,355
-80	2,621	1,934	2,326	2,304	1,505
-60	4,07	1,763		2,112	1,333
-50	6,447	1,769		2,144	1,079
-40	9,431	1,965	2,242	2,226	1,97
23	8,447	1,905	2,117	2,074	2,054

5.3.3 Fraktografická analýza

Analýza lomových ploch byla provedena u všech vzorků po statické zkoušce tahem (obr. P.11-18) a zkoušce rázem ohybu (obr. P.19-34).

Tahové zkušební těleso v základním stavu bylo porušeno čířkovým lomem s projevem frázovitosti a výskytem podélných trhlin na smykovém okraji. Střední část lomové plochy byla porušena tvárným mechanismem. Velikost a četnost jamek tvárného lomu odpovídala distribuci precipitátů v mikrostruktuře oceli. Na lomové ploše byly patrné otvory vzniklé otevřením pórů. U tahových zkušebních těles podrobených dlouhodobé teplotní expozici, ať už ve vzdušné atmosféře při 650°C/1000h, tak v prostředí taveniny olova při 600°C/1000h, bylo pozorováno zvětšení smykového okraje lomu na úkor zmenšení střední (tvárné) části lomu. V obou případech došlo také ke zvětšení délky podélných trhlin. Vzorek exponovaný v tavenině Pb-Bi zcela postrádal střední tvárnou část lomu. Vzorek byl porušen smykovým lomem s centrální podélnou trhlínou.

Vzhled lomových ploch po zkoušce rázem v ohybu odpovídal příslušným oblastem tranzitních teplot. V oblasti spodních prahových hodnot převládal v lomové ploše štěpný mechanismus lomu a v oblasti horních prahových hodnot tvárný mechanismus. Vyskytly se oblasti se smíšeným mechanismem porušení (obr. 5.21). K štěpnému porušení došlo interkrystalickým lomem a v případě tvárného porušení nízkoenergetickým tvárným lomem. Vlivem anizotropie vlastností a vlivem pórů podél feritických zrn vznikaly četné sekundární trhlíny, které vedly ke snížení pevnosti materiálu. Na lomových plochách bylo obtížné určit místo iniciace z důvodu jemnozrné struktury. V příloze na obrázcích P.35 – P.42 jsou uvedeny 3D snímky oceli ODM401 zdokumentované pomocí laserového rastrovacího konfokálního mikroskopu OLS 3100 (Olympus, Japonsko).



Obr. 5.21: Schéma lomové plochy ODM401 po dlouhodobém žíhání $\pm 80^{\circ}\text{C}$ (SEM).

5.4 Diskuze

Chemické složení

Experimentální ocel ODM401 (Dour Metal, Slovensko) je ekvivalentem oceli MA957 (Inco, USA) a byla připravena v souladu s popisem výrobního procesu uvedeného v patentu firmy Inco [17]. Chemické složení oceli ODM401 zjištěné emisní spektrální analýzou uvedené v tabulce 5.1 odpovídá nominálnímu chemickému složení oceli MA957. Jak bylo měřením zjištěno, ocel ODM401 obsahovala kolem 0,6% hliníku. Ke kontaminaci tímto prvkem obvykle dohází v průběhu mechanického legování buď výchozích prášků, nebo častěji z mlecích koulí. Obsah hliníku, zvláště v tak malém množství, nemá vliv na konečnou kvalitu ODS oceli, a jak bylo ukázáno v literatuře, její vlastnosti jsou plně srovnatelné s ocelí MA957 [19,20].

Mikrostruktura v základním stavu

Mikrostruktura oceli ODM401 v základním stavu byla tvořena feritickými zrny o velikosti přibližně 20 μm v podélném směru a v příčném směru přibližně 2 μm . Ocel MA957 uvedená v literatuře jako ekvivalent oceli ODM401 se vyznačuje podobnou mikrostrukturou. Velikost zrn oceli MA957 v příčném směru dosahuje velikosti 500 nm, ale zároveň se vyznačuje velkým počtem zhrublých zrn o velikosti až 20 μm [18]. Strukturní nehomogenita oceli MA957 může být způsobena výrobou prášku a následnou rekrytalizací zrn během HIPování. V oceli MA957 se vyskytují částice TiO o velikosti 100 nm, karbidy na bázi titanu a chromu o velikosti 50 nm a komplexní oxidy Y-Ti-O o velikosti 5-20 nm [18]. V práci [22] byla naměřena velikost částic Al_2O_3 o rozměru 700 nm a velikost částic Ti dosahovala rozměru 200 nm. V okolí částic na bázi titanu byl zaznamenán zvýšený obsah yttria ve shodě s literaturou [21,22]. Titan je důležitý v předpokládaném mechanismu rozpouštění yttria a následné precipitaci komplexních stechiometrických oxidů (obr. 4.9) [21,22]. Rozložení částic v oceli MA957 tak i v ekvivalentu ODM401 bylo převážně rovnoměrné, výjimku tvoří pouze disperzní částice yttria, které se vyskytovaly podél hranic zrn jako v případě práce [23] (obr. P.4). Porovnáním velikosti částic a zrn experimentální oceli ODM401 a oceli MA957 uváděných v člancích [18-24] se jedná o ekvivalentní materiály.

Mikrostruktura ve stavu po dlouhodobém žíhání

Mikrostruktura ODS oceli po dlouhodobém žíhání nevykazovala výrazné strukturní změny. Nedošlo k výraznému zhrubnutí zrn ani částic při teplotě žíhání 650°C. Velikost zrn po dlouhodobém žíhání byla srovnatelná s výchozím stavem tj. kolem 20 μm v podélném směru a 2 μm ve směru příčném. Velikost částic Al_2O_3 ve směru příčném dosahovala velikosti až 150 nm, což je o 50 nm více než v základním stavu. Částice Ti(C,O) a Ti(C,N) zhrubly v průměru asi o 30-40 nm. Ke změně velikosti po dlouhodobém žíhání došlo i u jemné disperze částic Y-Ti-O , a to přibližně o 10 nm. Byla pozorována precipitace částic Al_2O_3 , Ti(C,O) a Ti(C,N) na hranicích feritických zrn. EDS analýzou bylo zjištěno, že dochází k obohacování částic Al_2O_3 , Ti(C,O) a Ti(C,N) o chrom (obr. 5.7). V práci [25] bylo zjištěno, že během dlouhodobého žíhání oceli 9Cr% ODS oceli dochází k difuzi chromu směrem k povrchu a k tvorbě povrchové oxidické chromové vrstvy, která slouží jako ochrana povrchu materiálu za vysokých teplot. Během dlouhodobého žíhání oceli MA957 při teplotě 1100°C dochází také k difuzi yttria a segregaci titanu na hranicích zrn [21].

Mikrostruktura po korozi v taveninách olova

Po korozi v tavenině olova při teplotě 600°C po dobu 1000h se na povrchu vzorků vytvořila oxidická vrstva. Jak bylo zjištěno EDX analýzou, oxidická vrstva obsahovala 18 % kyslíku, 20 % chromu, 5 % titanu a 1,35 % olova. Tloušťka oxidické vrstvy byla cca 300 nm. V případě koroze v eutektiku olovo-bismut při teplotě 550°C po dobu 1000h se na povrchu vzorků vytvořila oxidická vrstva, která obsahovala 18 % kyslíku, 30 % chromu, 3 % titanu, 1,31 % olova a 0,15 % bismutu. Tloušťka oxidické vrstvy byla cca 100 nm. V obou případech vzhled vrstev nebyl celistvý. Navíc u vzorků po korozi v tekutém olovu bylo pozorováno poškození povrchu materiálu pod odloupnutou vrstvou ve formě důlku o velikosti až 300 μm (obr. 5.8 c). Chemické složení oxidických vrstev po korozi v tavenině olova a v eutektiku olovo-bismut se lišilo výrazně v obsahu chromu. Obsah chromu v oxidické vrstvě odpovídal obsahu chromu naměřeném při plošné chemické analýze chromu (viz. obr. 5.13 a 5.14). Jak bylo uvedeno výše, po korozi v tavenině olova při teplotě 600°C po dobu 1000h došlo k tvorbě oxidické vrstvy o tloušťce 300 nm. Po korozi v eutektiku olovo-bismut při teplotě 550°C po dobu 1000h dosahovala tloušťka oxidické vrstvy přibližně 100 nm. V práci [31] byl popsán korozní experiment 9%Cr ODS oceli v prostředí eutektika olovo-bismut. Doba expozice 9%Cr ODS oceli byla 200h a 600 h a rychlost proudění taveniny byla 2 m/s. Po době 600h při teplotě 550°C došlo k tvorbě oxidické vrstvy o tloušťce přibližně 5 μm (obr. 4.19). Z toho vyplývá, že na tloušťku oxidické vrstvy měla vliv kromě teploty expozice i doba a rychlost proudění taveniny. Dále bylo v práci [31] zjištěno, že s dobou expozice dochází ke změně obsahu kyslíku v oxidické vrstvě (obr. 4.19 c, d). Po expozici 200h obsahovala oxidická vrstva dvojnásobné množství kyslíku než po expozici 600h. Na výslednou tloušťku oxidických vrstev na povrchu oceli ODM401 měla vliv teplota, doba expozice a korozní prostředí.

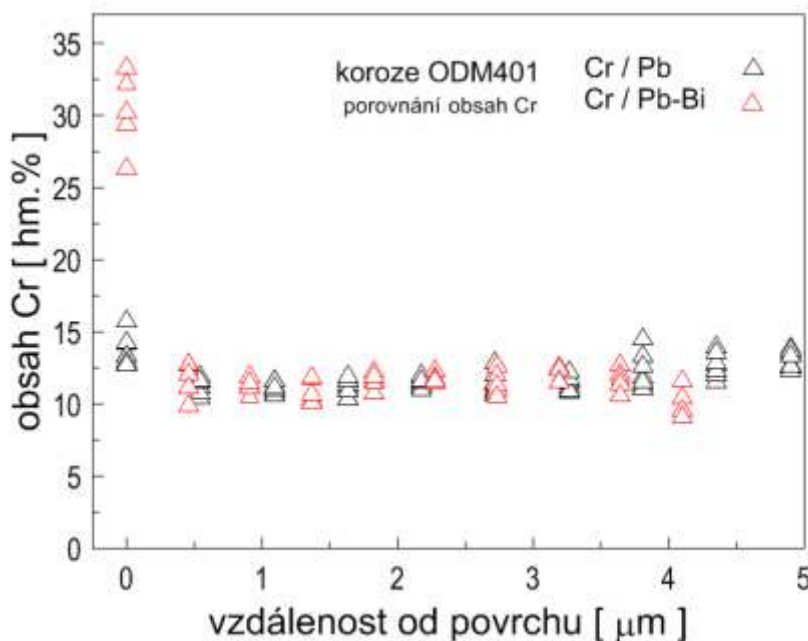
Hodnocení porozity v oceli ODM401

Porozita v základním stavu u ODS ocelí je obecně menší jak 0,1% [26]. U oceli ODM401 v základním stavu byla naměřena plošná porozita 0,16%. Rozdíl v naměřených hodnotách pórovitosti v základním stavu ODS ocelí a oceli ODM401 mohl být způsoben výrobou. Běžně se využívá v procesu mletí při přípravě prášku inertní atmosféra. V případě přípravy prášků pro výrobu oceli ODM401 probíhalo mletí ve vzdušné atmosféře. Větší množství póru mohlo být způsobeno zanesením kyslíku, který se dostal do materiálu během výroby. S teplotou a dobou expozice došlo k nárůstu množství póru v případě dlouhodobého žíhání až na 0,20%. Podle [26] dochází k nárůstu pórů až na hodnotu 0,8%. V případě hodnocení pórovitosti u korodovaných vzorků nedošlo k výraznému nárůstu, spíše naopak, došlo k poklesu na hodnoty 0,12% u oceli ODM401 Pb a 0,14% u oceli ODM401 Pb-Bi, což může být vysvětleno nižší teplotou expozice (ODM401 Pb-Bi/500°C a ODM401 Pb/550°C) než je tomu v případě dlouhodobého žíhání při teplotě 650°C. Z práce [26] je patrné, že na výslednou hodnotu obsahu pórů v oceli má vliv chemické složení. Především obsah chromu a jemná disperze Y_2O_3 má vliv na strukturní stabilitu pórů.

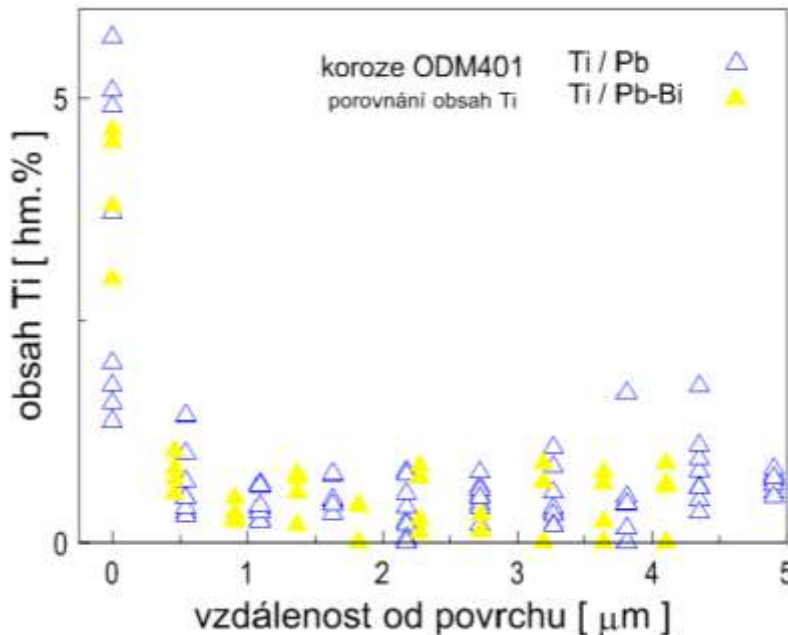
Chemická analýza obsahu Cr a Ti v povrchové vrstvě

Chemickou analýzou bylo zjištěno, že během koroze v taveninách olova došlo ke změně obsahu chromu a titanu u povrchu vzorku (obr. 5.22 a obr. 5.23). Prudký nárůst chromu, který byl naměřen u vzorku po korozi v tavenině olovo-bismut, byl zřejmě způsoben tenčí tloušťkou vrstvy, tedy vyšším koncentračním spádem chromu než je tomu v případě koroze v tavenině olova, kde tloušťka vrstvy je 300 nm. V práci [31] bylo zjištěno, že během expozice při teplotě 550°C dochází k nárůstu chromu směrem k povrchu vzorku.

Liniová EDX analýza uvedená na obr. 4.19 c), d) potvrzuje změnu obsahu chromu. Po expozici 200h je obsah chromu přibližně konstantní. V případě trvání koroze po dobu 600h dochází k výraznější změně koncentrace.



Obr. 5.22: Plošná EDX analýza porovnání Cr.

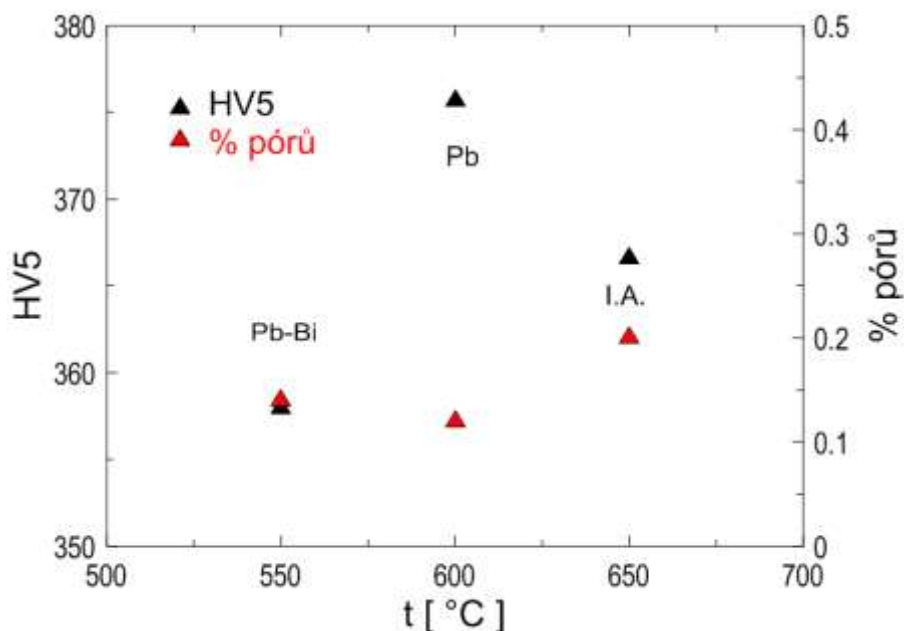


Obr. 5.23: Plošná EDX analýza porovnání Ti.

Měření tvrdosti

Vysoká hodnota tvrdosti oceli ODM401 po korozi v tavenině olova byla zřejmě způsobena obsahem pórů a teplotou expozice, resp. Mírou relaxace vnitřních napětí v materiálu. Na obr. 5.24 je zobrazena závislost tvrdosti a obsahu pórů na teplotě expozice.

Růst množství pórů, jak již bylo zmíněno, je zřejmě způsoben relaxací vnitřního napětí, což následně způsobí pozorovaný pokles tvrdosti. U vzorku po dlouhodobém žihání došlo k nárůstu pórů až na 0,20% a k poklesu tvrdosti přibližně o 10 HV5 v porovnání se vzorkem po korozi v tekutém olovu, kde byl obsah pórů 0,12%. Pro porovnání jsou v tabulce 5.12 uvedeny hodnoty naměřené tvrdosti a obsahu pórů v závislosti na teplotě. V literatuře nebyly nalezeny hodnoty tvrdosti oceli MA957 ani jejího ekvivalentu oceli ODM401.



Obr. 5.24: Naměřené hodnoty tvrdosti v závislosti na obsahu pórů.

Tabulka 5.12 Výsledky měření tvrdosti a hodnoty z obrazové analýzy.

Stav	ODM401 A.R.	ODM401 I.A.	ODM401 Pb	ODM401 Pb-Bi
podmínky	výchozí stav	650°C/1000h	600°C/1000h	550°C/1000h
% pórů	0,16	0,20	0,12	0,14
HV5	367,11 ± 2,53	366,56 ± 2,67	375,66 ± 3,35	357,93 ± 2,73

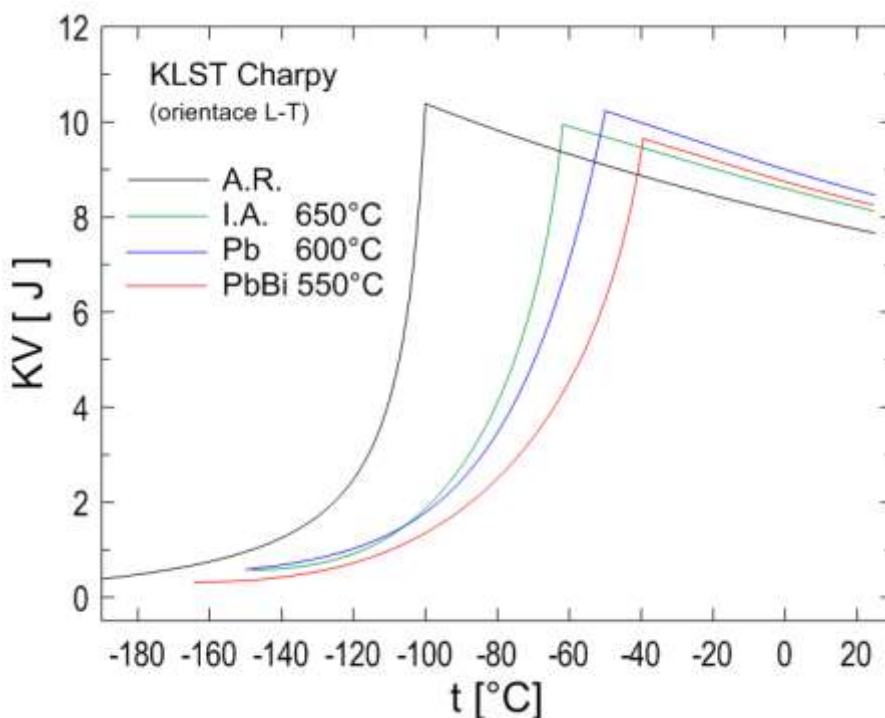
Zkouška tahem

Porovnáním tahových křivek bylo zjištěno, že tepelná expozice zvyšuje pevnost a snižuje tažnost oceli ODM401. Dlouhodobé žihání mělo na změnu mechanických vlastností největší vliv. Došlo poklesu tažnosti a nárůstu meze pevnosti přibližně o 50 MPa oproti základnímu stavu. Tahové vlastnosti po korozi v taveninách olova vykazují stejnou hodnotu poměrného přetvoření, rozdíl je pouze v mezi pevnosti, která je po korozi v tavenině olova mírně vyšší. Vyšší hodnota meze pevnosti u oceli ODM401 po dlouhodobém žihání souvisí pravděpodobně s vyšším obsahem pórů ve struktuře a následnou relaxací vnitřního napětí ve struktuře. V práci [33] bylo provedeno měření mechanických vlastností austenitické nerezové oceli AISI 316 a martenzitické oceli T91 po

expozici v korozním prostředí olovo-bismut (1500h/400°C). Z naměřených výsledků vyplývá, že vlivem korozní expozice dochází k poklesu deformačních vlastností oceli.

Zkouška rázem v ohybu

Tranzitní teplota přechodu tvárného a štěpného lomu (DBTT) u oceli ODM401 v základním stavu byla stanovena na -105°C, u oceli ODM401 ve stavu po dlouhodobém žíhání byla stanovena na -60°C, ve stavu po korozi v tavenině olova na -80°C a ve stavu po korozi v eutektiku olovo-bismut na -60°C. Horní prahové hodnoty nárazové práce (USE) nabývaly ve všech případech hodnot okolo 10 J a spodní prahové hodnoty nárazové práce (LSE) nabývaly hodnot 0,5 J. Porovnáním naměřených hodnot (obr. 5.25) bylo zjištěno, že k nejvýraznějšímu posunu tranzitní teploty DBTT došlo u oceli ODM401 ve stavu po korozi v eutektiku olovo-bismut. Posun byl přibližně o 50°C směrem k vyšším teplotám oproti základnímu stavu. Zkřehnutí oceli ODM401 po dlouhodobém žíhání bylo zřejmě způsobeno synergickým účinkem růstu obsahu pórů ve struktuře a precipitací částic Al_2O_3 , $Ti(C,O)$ a $Ti(C,N)$ během vysokoteplotní expozice. Jiný projev zkřehnutí nebyl na lomových plochách KLST vzorků pozorován.

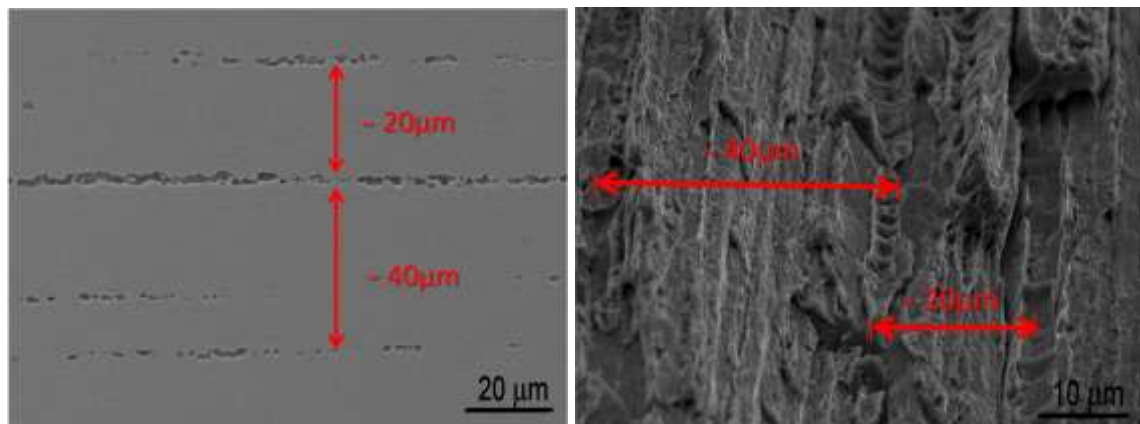


Obr. 5.25: Porovnání teplotní závislosti nárazové práce u všech vzorků.

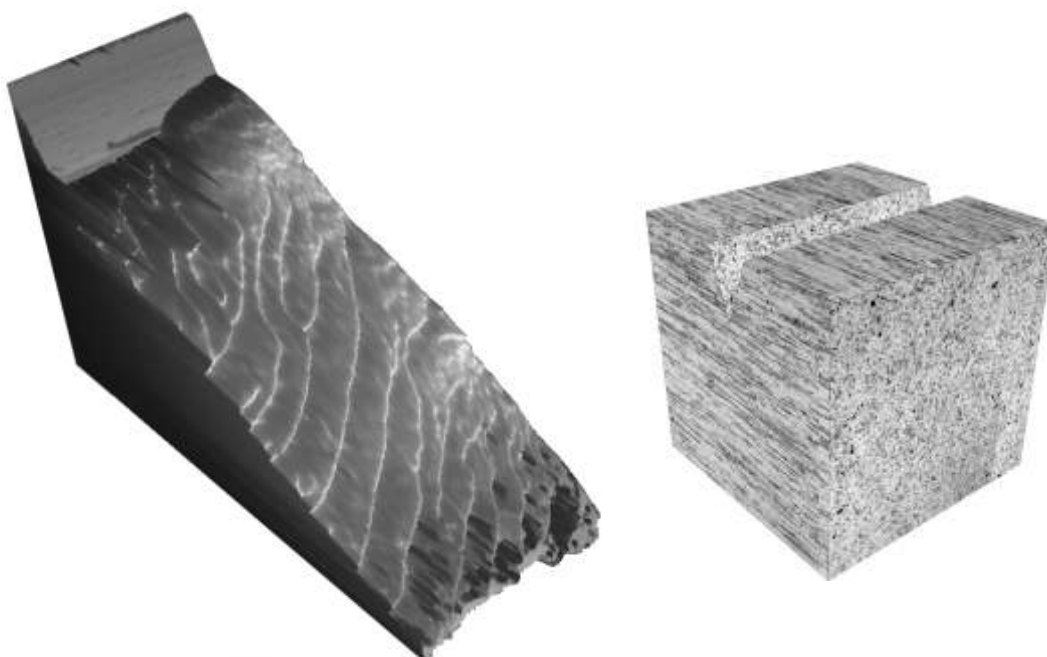
Fraktografická analýza lomových ploch

Fraktografická analýza lomových ploch byla provedena u vzorků po statické zkoušce tahem a po zkoušce rázem v ohybu. Tahová tělesa byla převážně porušena číškovým lomem tvárným mechanismem. U vzorku oceli ODM401 Pb-Bi došlo k vymizení střední tvárné části lomu a smykovému porušení celé lomové plochy. Ke vzniku příčných trhlin došlo vlivem propojování pórů. Vzhled lomových ploch po zkoušce rázem v ohybu odpovídal příslušným oblastem tranzitních teplot. Byly pozorovány oblasti jamkovitého vzhledu u vzorků po zkoušce rázem v ohybu protažené ve formě řetízků. Po bližším

zkoumání bylo zjištěno, že se jedná o póry podél feritických zrn (obr. 5.26). Na obrázku 5.27 je pro porovnání uvedena 3D lomová plocha oceli ODM401 po dlouhodobém žhání s mikrostrukturou oceli. Z obrázku je patrné, že dochází k porušení materiálu ve směru protažených zrn.



Obr. 5.26: Porovnání pórovitosti s lomovou plochou (SEM).



Obr. 5.27: Porovnání 3D lomové plochy oceli ODM401 I.A. s mikrostrukturou

6. ZÁVĚR

Feritická 14%Cr ODS ocel (ODM 401) byla hodnocena v základním stavu, ve stavu po dlouhodobém žhání a po korozi v tavenině olova a tavenině slitiny olovo-bismut. Z provedených měření a analýz byly stanoveny tyto závěry:

- Mikrostruktura oceli byla tvořena feritickými zrny a částicemi Al_2O_3 , $\text{Ti}(\text{C},\text{O})$, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ a disperzními částicemi Y-Ti-O. Během teplotní expozice byl pozorován u vzorku po dlouhodobém žhání nárůst pórů a precipitace částic Al_2O_3 , $\text{Ti}(\text{C},\text{O})$ a $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ na hranicích zrn.
- Během korozní expozice došlo k tvorbě oxidické vrstvy o tloušťce 300 nm (ODM401 Pb) a 100 nm (ODM401 Pb-Bi) a k difuzi chromu z tuhého roztoku směrem k povrchu. Difuze chromu byla intenzivnější v případě koroze v eutektiku olovo-bismut při teplotě 500°C.
- Měřením tvrdosti bylo zjištěno, že růst pórů a s tím spojená relaxace vnitřního napětí má vliv na výslednou tvrdost materiálu. S vyšší hodnotou pórovitosti klesá hodnota naměřené tvrdosti.
- Posun hodnot DBTT u vzorků po dlouhodobém žhání byl 45°C směrem k vyšším teplotám. Posun hodnot nárazové práce byl zaznamenán i u vzorků po korozi v tavenině olova a činil přibližně 20°C a po korozi v eutektiku olovo-bismut o 45°C směrem k vyšším teplotám. Ve stavu po dlouhodobém žhání bylo zkřehnutí oceli způsobeno zvýšeným obsahem pórů a precipitací částic na bázi titanu a hliníku po hranicích zrn.
- Z výsledků tahových zkoušek vyplývá, že teplotní expozice má vliv na růst pevnostních vlastností a pokles tažnosti.
- Z fraktografického hodnocení lomových ploch nebylo možné určit místo iniciace. Důvodem byla velmi jemnozrnná struktura oceli ODM401. Tvarově různé lomové plochy jsou důsledkem anizotropie struktury materiálu.

7. POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

ZKRATKA	JEDNOTKA	NÁZEV
ADS		Accelerator Driven Systems
ITER		International Thermo-nuclear Experimental Reactor
ODS		Oxide Dispersion Strengthened
LFR		Lead-cooled Fast Reactor
HIP		Hot Isostatic Pressing
CIP		Cold Isostatic Pressing
MANET		Martensite for Next European Torus
RAFM		Reduced Activation Ferritic Martensitic
INCO		The International Nickel Company
TEM		Transmisní elektronový mikroskop
SEM		Rastrovací elektronový mikroskop
EDX		Energiově disperzní analýza
APT		Atom Probe Tomography
FIB		Focused Ion Beam
D_0	[mm]	Počáteční průměr měrné délky
L_0	[mm]	Měrná délka
HV5		Tvrdost dle Vickerse
R_m	[MPa]	Mez pevnosti v tahu
$R_{p0,2}$	[MPa]	Smluvní mez kluzu
R_f	[MPa]	Mez pevnosti při porušení
KV	[J]	Nárazová práce
DBTT	[°C]	Tranzitní teplota přechodu tvárného a štěpného lomu
LSE	[J]	Dolní prahové hodnoty
USE	[J]	Horní prahové hodnoty
F_{gy}	[N]	Síla na mezi kluzu na křivce síla-přemístění
F_m	[N]	Maximální zatížení na křivce síla přemístění
F_{iu}	[N]	Začátek nestabilního šíření lomu
F_a	[N]	Konec nestabilního šíření lomu

8. POUŽITÉ ZDROJE

- [1] UPADHYAYA, G.S. *Powder Metallurgy*. 1.vyd. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002, 170 s. ISBN 1-898326-40-1.
- [2] HAVALDA, A. *Prášková metalurgia*. 2.vyd. Bratislava: STU Bratislava, 1999, 205 s. ISBN 80-227-1191-8.
- [3] KRAUS, V. Tepelné zpracování a slinování [online]. [citováno 2010_11_11]. Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/TZSprcelk.pdf>
- [4] KANG SUK-JOONG, L. *Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure*. 1. vyd. Burlington: Elsevier, 2005, 265 s. ISBN 07506 63855.
- [5] PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu II*. 2. Vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [6] SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*. 2001, roč. 46, s. 1-184. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [7] EL-ESKANDARANY, S.M. *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*. 1.vyd. New York: Noyes Publications, 2001, 254 s. ISBN 0-8155-1462-X.
- [8] JONŠTA, Z. Perspektivy rozvoje materiálů [online]. [citováno 2010_11_11]. Dostupné z: <http://www.nanocon.cz/data/metal2003/sbornik/papers/202.pdf>
- [9] HAMILTON, M.L. et.al. *Fabrication technology for ODS alloy MA957*. 1. vyd. Washington: Pacific Northwest Laboratory, 2000, 45 s.
- [10] EL-GENK, S., TOURNIER, J. M. A review of refractory metal alloys and mechanically alloyed oxide-dispersion strengthened steels for space nuclear power systems. *Journal of Nuclear Materials*. 2005, roč. 340, s. 93-112. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [11] Výzkum fúze: Volba energie pro budoucnost Evropy. Generální ředitelství pro výzkum. 2006, s. 1-40. Dostupné z: http://www.efda.org/multimedia/downloads/brochures/fusion_research_czech.pdf
- [12] GEN IV. Introduction to Generation IV Nuclear Energy Systems and the International Forum [online]. [citováno 2011_02_10]. Dostupné z: http://www.gen-4.org/PDFs/GIF_introduction.pdf
- [13] BOUČEK, S., VESECKÝ, R. Priority jaderné energetiky z hlediska vývoje reaktorů [online]. [citováno 2011_02_10] Dostupné z: <http://veacky.wz.cz/work/PriorityJE.pdf>
- [14] www.iter.org/industry Obrázek [online]. [citováno 2011_02_11]. Dostupné z: <http://www.iter.org/industry>
- [15] RIETH, E. et.al. *FZKA 6911 Scientific report*, FORSCHUNGSZENTRUM KALSRUHE GmbH, Karlsruhe 2003, ISSN 0947-8620.

- [16] Structural materials for innovative nuclear systems (SMINS) :
Evolution of structural materials in nuclear reactors. 1.vyd. Germany: Worksshop
Proceedings Karlsruhe. 2008, 546 s. ISBN 978-92-64-04806-5.
- [17] Fischer, J.J. The International Nickel Company Inc.: Dispersion strengthened
ferritic alloy for use in liquid-metal fast breeder reactors (LMFBRS). United Sates
Patent 4,075,010, udělen 21.2.1978.
- [18] OKSIUTA, Z., BALUC, N. Microstructure and Charpy impact properties of
12–14Cr oxide dispersion-strengthened ferritic steels. *Journal of Nuclear
Materials*. 2008, roč. 374, s. 178-184. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [19] HADRABA, H. et. al. Mistrostructure and impact properties of ferritic ODS
ODM401 (14%Cr-ODS of MA957 type). *Journal of Nuclear Materials*. 2011, in
press. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [20] HADRABA, H. et. al. Influence of microstructure on impact properties of 9-
18%Cr ODS steels for fusion/fission applications. *Journal of Nuclear Materials*.
2011, in press. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [21] SAKASEGAWA, H. et. al. Stability of non-stoichiometric clusters in the
MA957 ODS ferritic alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2011, in press. Dostupné
z: www.sciencedirect.com
- [22] SAKASEGAWA, H. et. al. Correlation between chemical composition and size of
very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. *Journal of Nuclear
Materials*. 2009, roč. 384, s. 115-118. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [23] MILLER, M.K. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957.
Journal of Nuclear Materials. 2004, roč. 329-333, s. 338-341. Dostupné z:
www.sciencedirect.com
- [24] KLUEH, R.L. et.al. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparsion of some
commercial and experimental alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 2005, roč. 341,
s. 103-114. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [25] KAITO, T. et. al. High temperature oxidation behavior of ODS steels. *Journal of
Nuclear Materials*. 2004, roč. 329-333, s. 1388-1392. Dostupné z:
www.sciencedirect.com
- [26] TURKER, M. Formation of porosity in ferritic ODS alloys on high temperature
exposure. *Journal of Materials Science*. 2005, roč. 40, s. 1201-1208. Dostupné z:
www.springerlink.com
- [27] www.crct.polymtl.ca Obrázek [online]. Dostupné z:
http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm

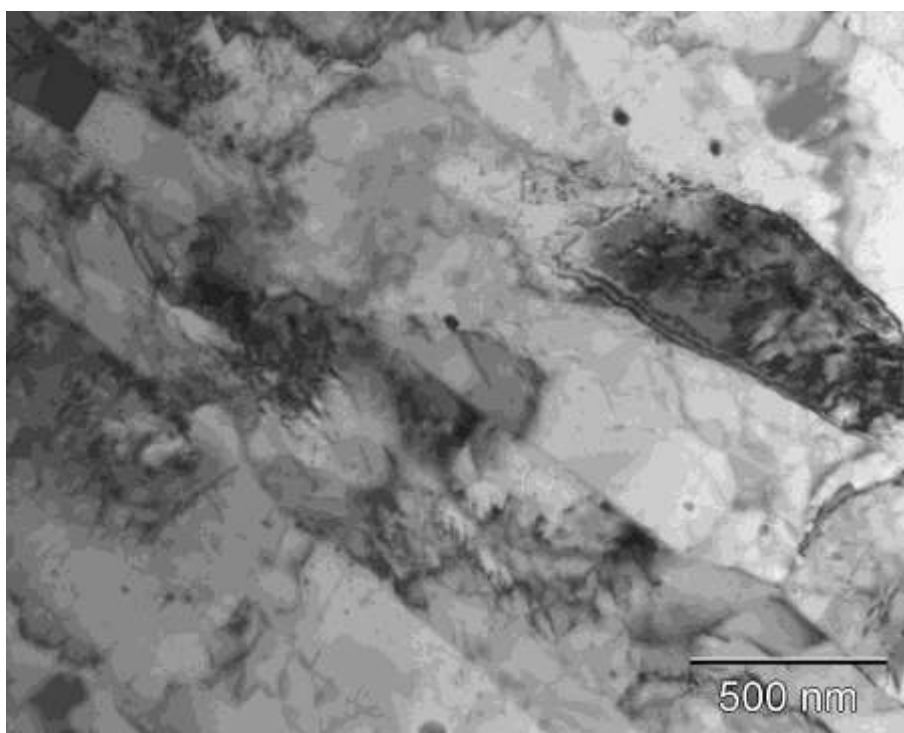
- [28] KÁRNÍK, D., PAULOVÍČ, M., ILINČEV, G. Koroze vybraných konstrukčních materiálů v prostředí taveniny eutektické slitiny Pb-Bi [online]. [citováno 2011_03_11]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/aki/konferen/2002/prispevky/karnik.pdf>
- [29] ILINČEV, G. et. al. Korozní zkoušky v konvekční smyčce Pb-Bi [on-line]. [citováno 2011_03_11]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/aki/konferen/2004/sbornik/ilincev.pdf>
- [30] HATA, K., HARA, K., TAKAHASHI, M. Experimental studies on steel corrosion in Pb-Bi with steam injection. *Progres in Nuclear Energy*. 2005, roč. 47, s. 596-603. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [31] HOSEMANN, P. et. al. Corrosion of ODS steels in lead-bismuth eutectic. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, roč. 373, s. 246-253. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [32] SCHROER, C. et.al. Oxidation behaviour of P122 and 9Cr-2W ODS steel at 550°C in oxygen-containing flowing lead-bismuth eutectic. *Journal of Nuclear Materials*. 2010, roč. 398, s. 109-115. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [33] FAZIO, C. et. al. Corrosion behaviour of steels and refractory metals and tensile features of steels exposed to flowing PbBi in the LECOR loop. *Journal of Nuclear Materials*. 2003, roč. 318, s. 325-332. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [34] PLUHAR, J. et.al. *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu*. 1.vyd. Praha: SNTL, 1987. 420s.
- [35] ABE, F., KERN, T.U., VISWANATHAN, R. *Creep-resistant steels*. 1. Vyd. Cambridge: Woodhead, 2008. 687 s. ISBN 978-1-84569-178-3
- [36] HENRY, J. et.al. Tensile properties of ODS-14%Cr ferritic alloy irradiated in a spallation environment. *Journal of Nuclear Materials*. 2009, roč. 386-388, s. 345-348. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [37] LUCON, E., LEENAERS, A., VANDERMEULEN, W. Mechanical response of oxide dispersion strengthened (ODS) EUROFER97 after irradiation at 300°C. *Fusion Engineering and Design*. 2007, roč. 82, s. 2438-2443. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [38] MARQUIS, E.A. et.al. Nuclear reactor materials at the atomic scale. *Materials Today*. 2009, roč. 29, č. 11, s. 30-37. Dostupné z: www.sciencedirect.com

9. SEZNAM PŘÍLOH

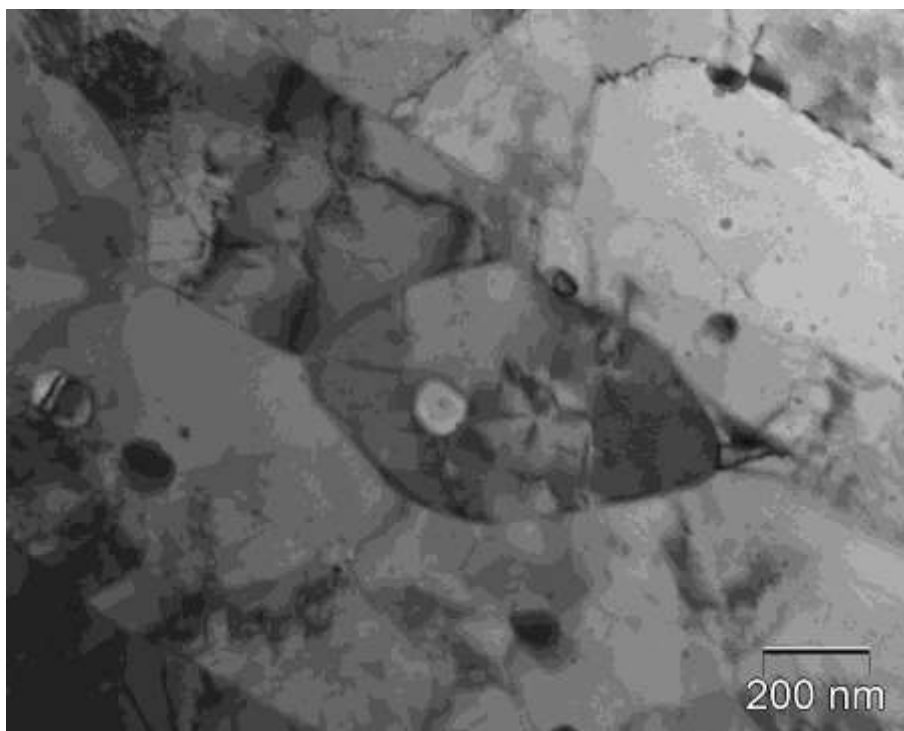
- Obr. P.1: Mikrostruktura oceli ODM401; základní stav; směr L (TEM)
- Obr. P.2: Mikrostruktura oceli ODM401; základní stav; směr T (TEM)
- Obr. P.3: Dislokace v mikrostruktuře oceli ODM401; základní stav (TEM)
- Obr. P.4: Částice Y-Ti-O po hranicích zrn v oceli ODM401; základní stav (TEM)
- Obr. P.5: Mikrostruktura oceli ODM401 v žíhaném stavu; směr L (TEM)
- Obr. P.6: Mikrostruktura oceli ODM401 v žíhaném stavu; směr T (TEM)
- Obr. P.7: Porozita oceli ODM401 v základním stavu (SEM)
- Obr. P.8: Porozita oceli ODM401 ve stavu po dlouhodobém žíhání (SEM)
- Obr. P.9: Porozita oceli ODM401 ve stavu po korozi v tavenině olova (SEM)
- Obr. P.10: Porozita oceli ODM401 ve stavu po korozi v tavenině olovo-bismut (SEM)
- Obr. P.11: Lomová plocha po zkoušce tahem, základní stav (SEM)
- Obr. P.12: Lomová plocha po zkoušce tahem, základní stav (SEM)
- Obr. P.13: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po dlouhodobém žíhání, (SEM)
- Obr. P.14: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po dlouhodobém žíhání (SEM)
- Obr. P.15: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po korozi v tekutém olovu (SEM)
- Obr. P.16: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po korozi v tekutém olovu (SEM)
- Obr. P.17: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po korozi v eutektiku olovo-bismut (SEM)
- Obr. P.18: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po korozi v eutektiku olovo-bismut (SEM)
- Obr. P.19: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 výchozí /-20°C (SEM)
- Obr. P.20: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 výchozí /-20°C (SEM)
- Obr. P.21: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 výchozí /-180°C (SEM)
- Obr. P.22: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 výchozí /-110°C (SEM)

- Obr. P.23: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 žíhaný -140°C (SEM)
- Obr. P.24: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 žíhaný -140°C (SEM)
- Obr. P.25: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 žíhaný $+22^{\circ}\text{C}$. (SEM)
- Obr. P.26: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 žíhaný $+22^{\circ}\text{C}$ (SEM)
- Obr. P.27: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -110°C .(SEM)
- Obr. P.28: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -110°C (SEM)
- Obr. P.29: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb $+23^{\circ}\text{C}$ (SEM)
- Obr. P.30: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb $+23^{\circ}\text{C}$ (SEM)
- Obr. P.31: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -Bi -140°C (SEM)
- Obr. P.32: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -Bi -140°C (SEM)
- Obr. P.33: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -Bi $+23^{\circ}\text{C}$ (SEM)
- Obr. P.34: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -Bi -40°C (SEM)
- Obr.P.35: 3D snímek oceli ODM401 A.R. / -140°C
- Obr. P.36: 3D snímek oceli ODM401 A.R. -100°C
- Obr. P.37: 3D snímek oceli ODM401 I.A. -140°C
- Obr. P.38: 3D snímek oceli ODM401 I.A. -60°C
- Obr. P.39: 3D snímek oceli ODM401 Pb -140°C
- Obr. P.40: 3D snímek oceli ODM401 Pb -60°C
- Obr. P.41: 3D snímek oceli ODM401 Pb-Bi -140°C
- Obr. P.42: 3D snímek oceli ODM401 Pb-Bi -40°C

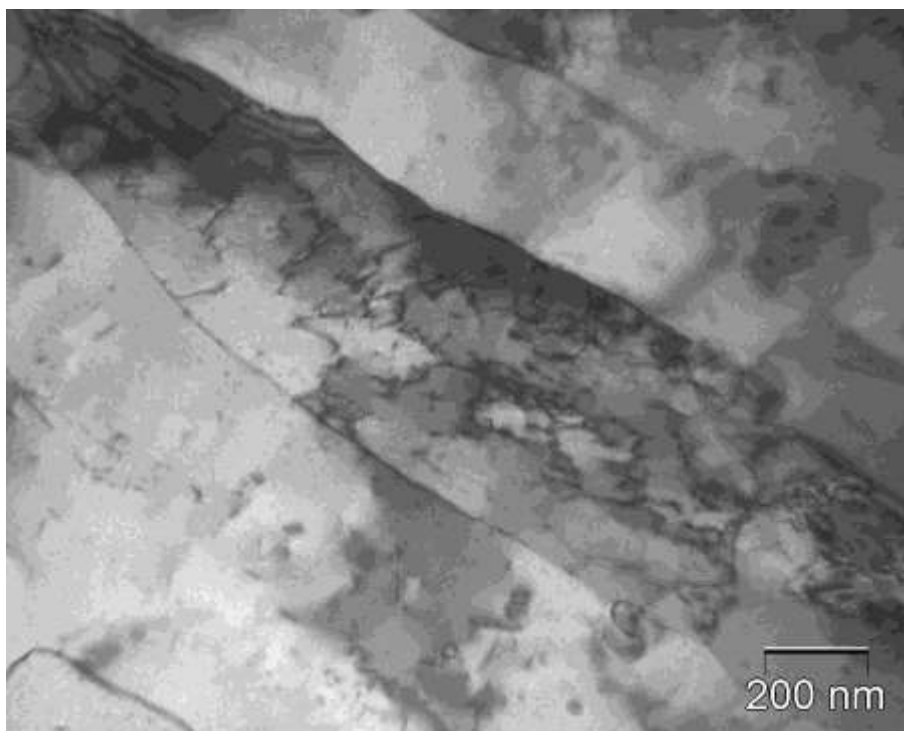
10. PŘÍLOHY



Obr. P.1: Mikrostruktura oceli ODM401; základní stav; směr L (TEM).



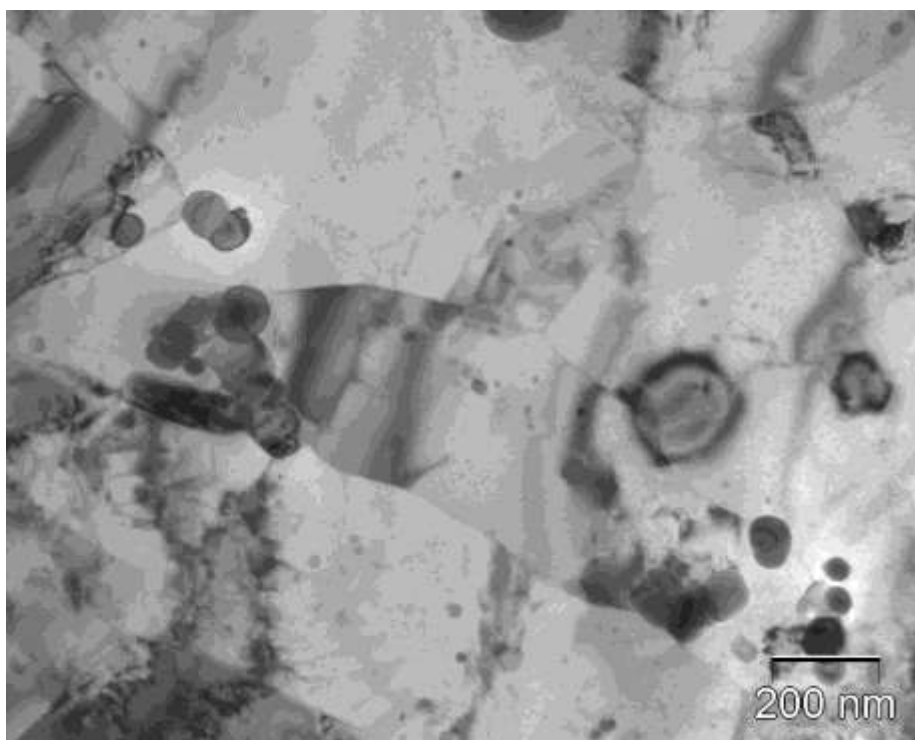
Obr. P.2: Mikrostruktura oceli ODM401; základní stav; směr T (TEM).



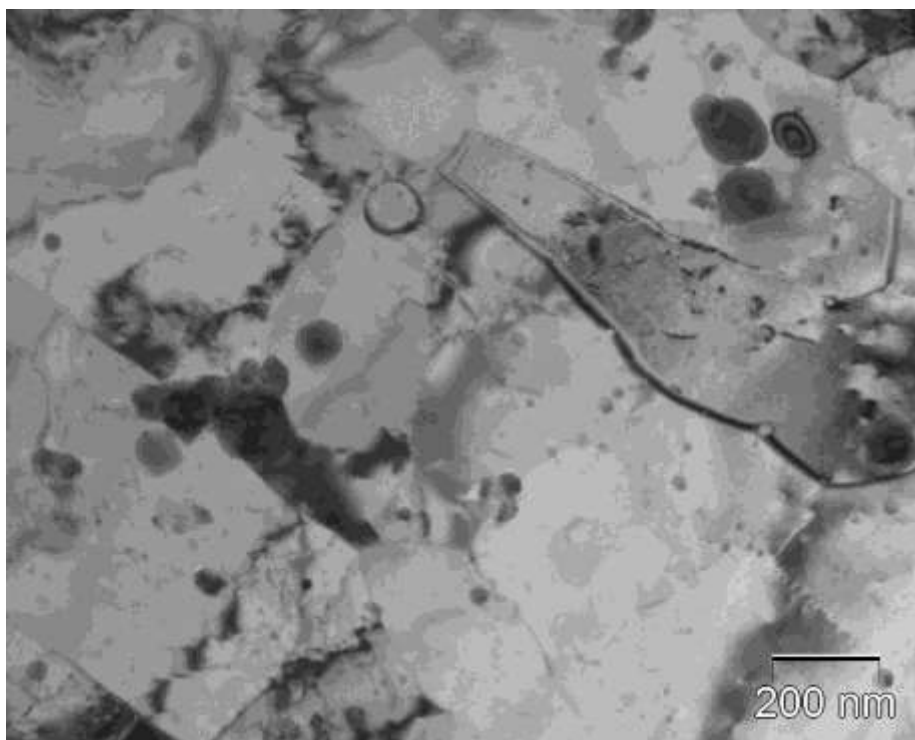
Obr. P.3: Dislokace v mikrostruktuře oceli ODM401; základní stav (TEM).



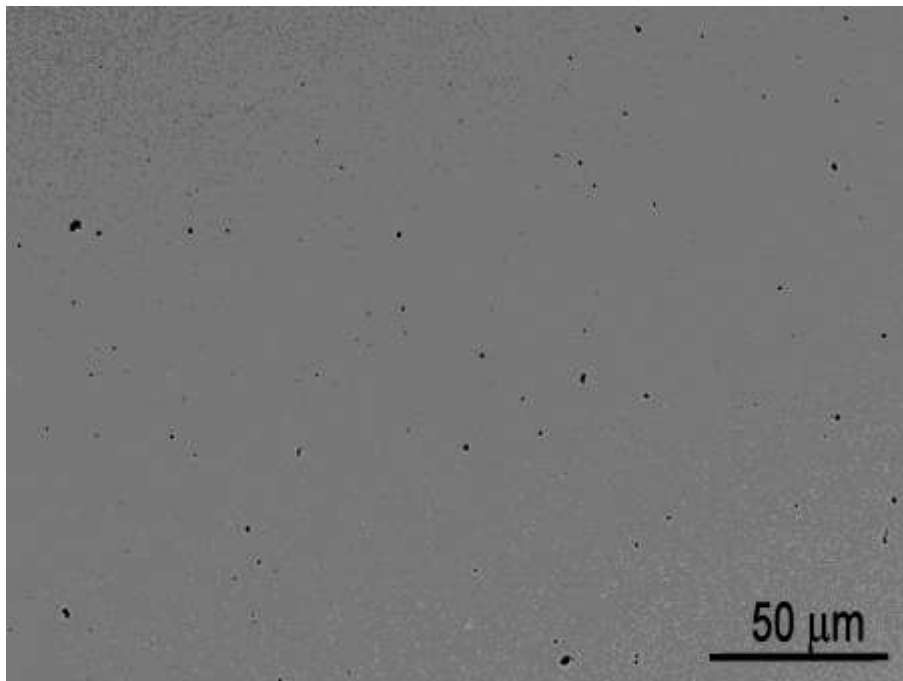
Obr. P.4: Částice Y-Ti-O po hranicích zrn v oceli ODM401; základní stav (TEM).



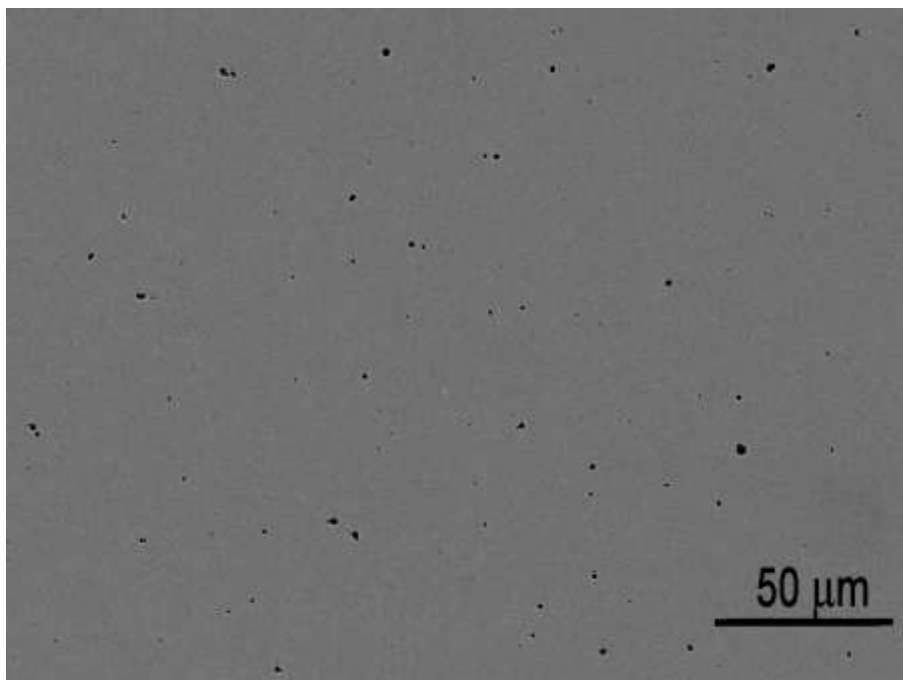
Obr. P.5: Mikrostruktura oceli ODM401 v žíhaném stavu; směr L (TEM).



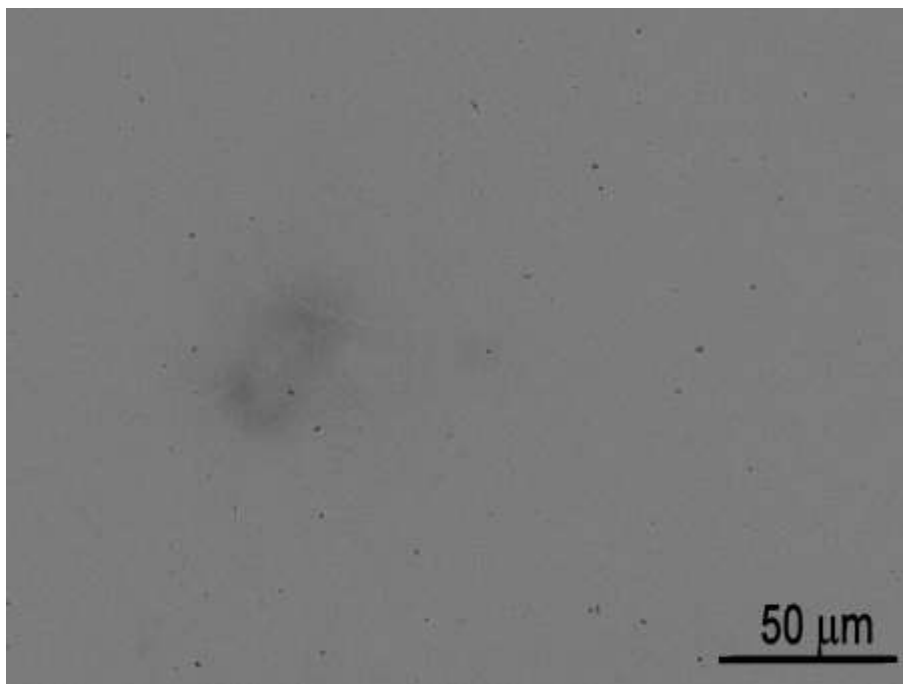
Obr. P.6: Mikrostruktura oceli ODM401 v žíhaném stavu; směr T (TEM).



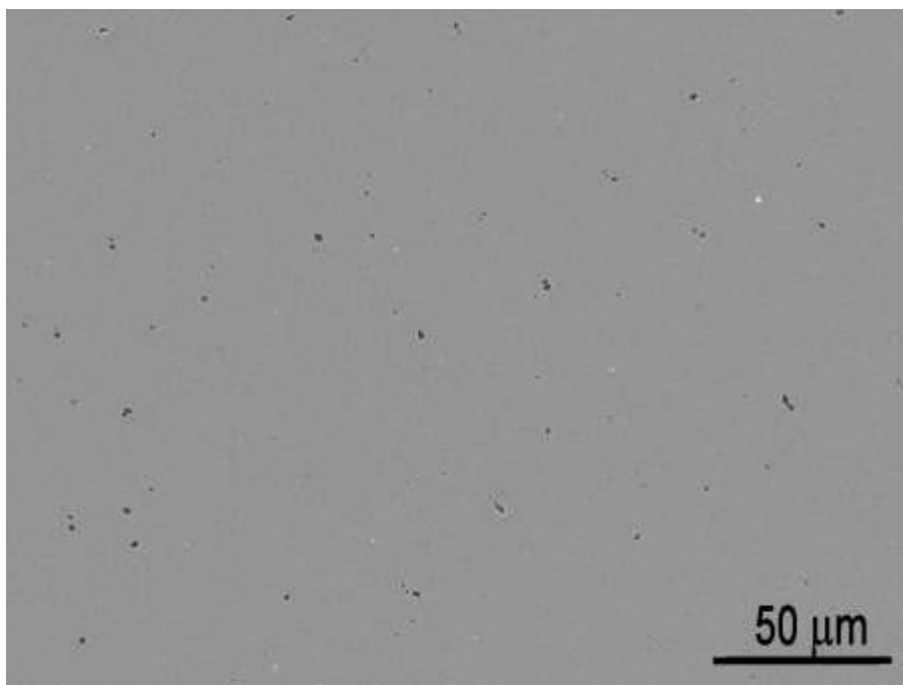
Obr. P.7: Porozita oceli ODM401 v základním stavu (SEM).



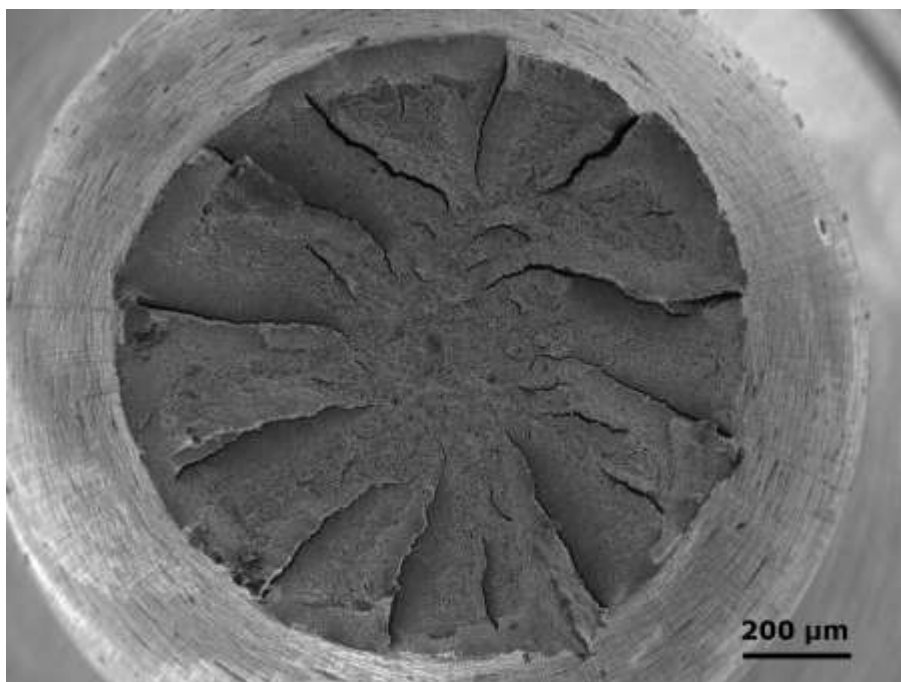
Obr. P.8: Porozita oceli ODM401 ve stavu po dlouhodobém žíhání (SEM).



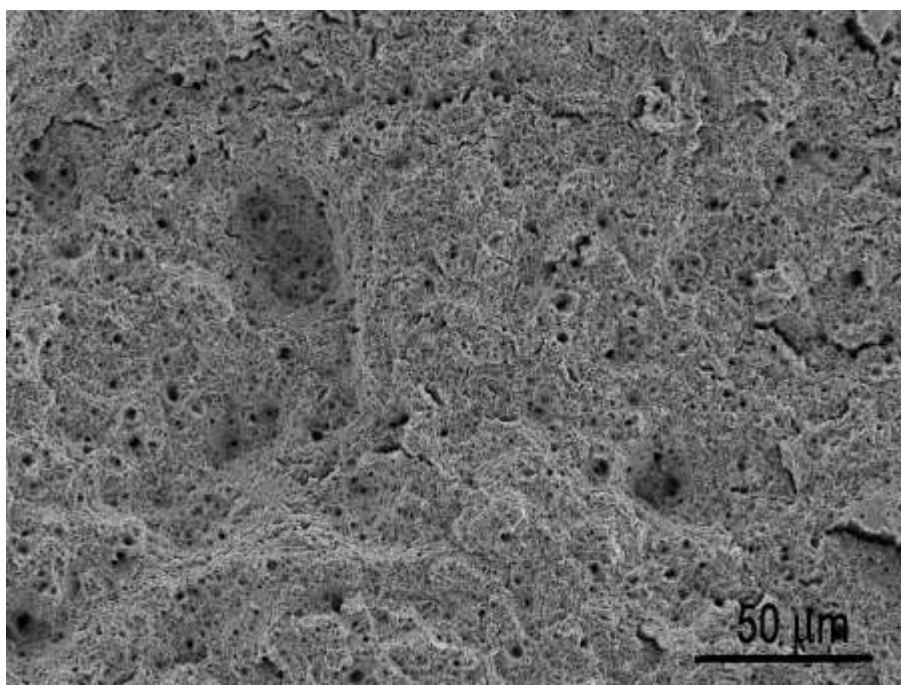
Obr. P.9: Porozita oceli ODM401 ve stavu po korozi v tavenině olova (SEM).



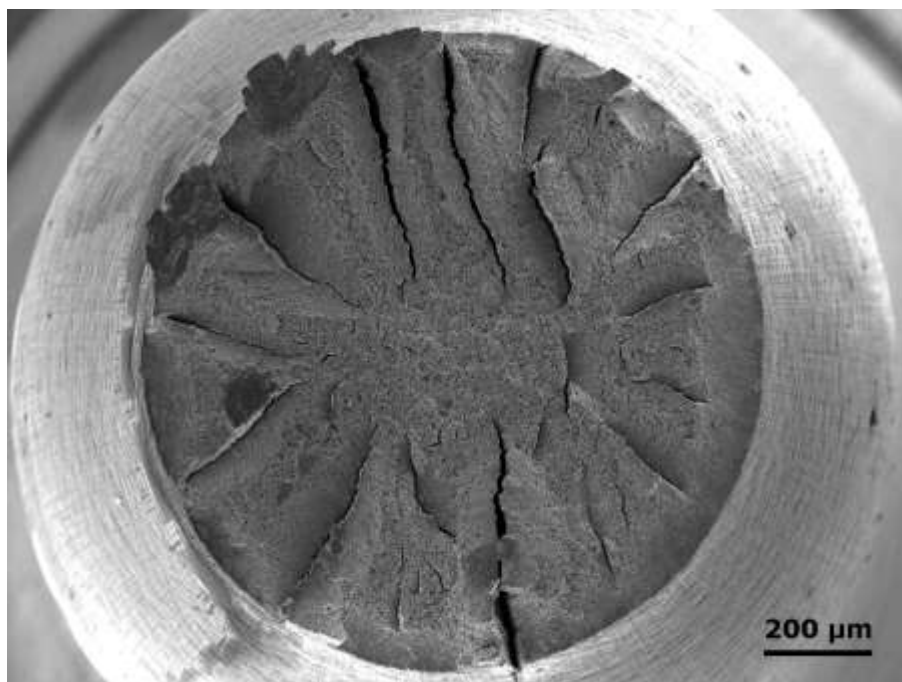
Obr. P.10: Porozita oceli ODM401 ve stavu po korozi v tavenině olovo-bismut (SEM).



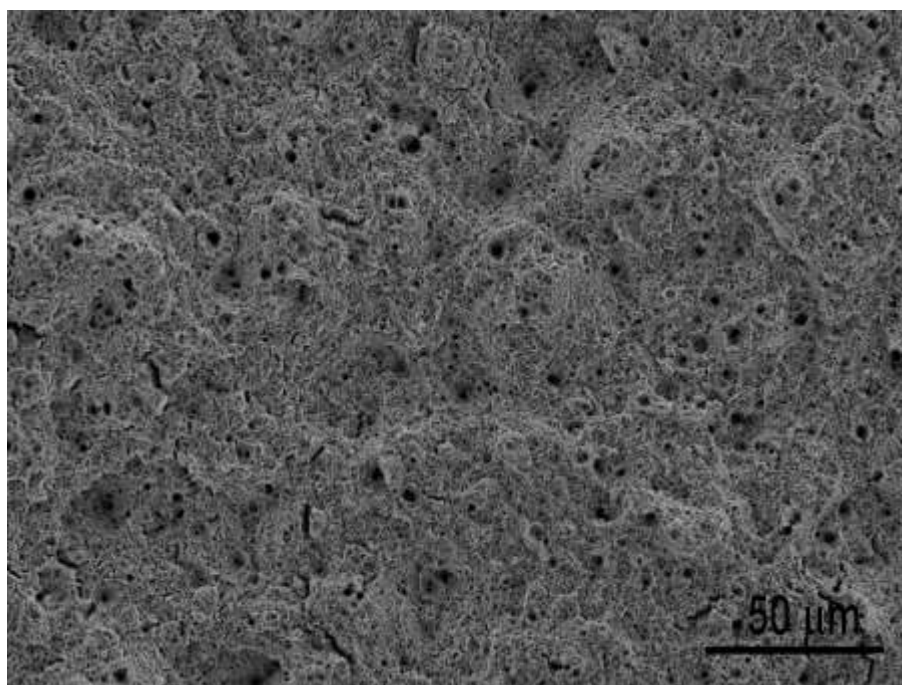
Obr. P.11: Lomová plocha po zkoušce tahem, základní stav (SEM).



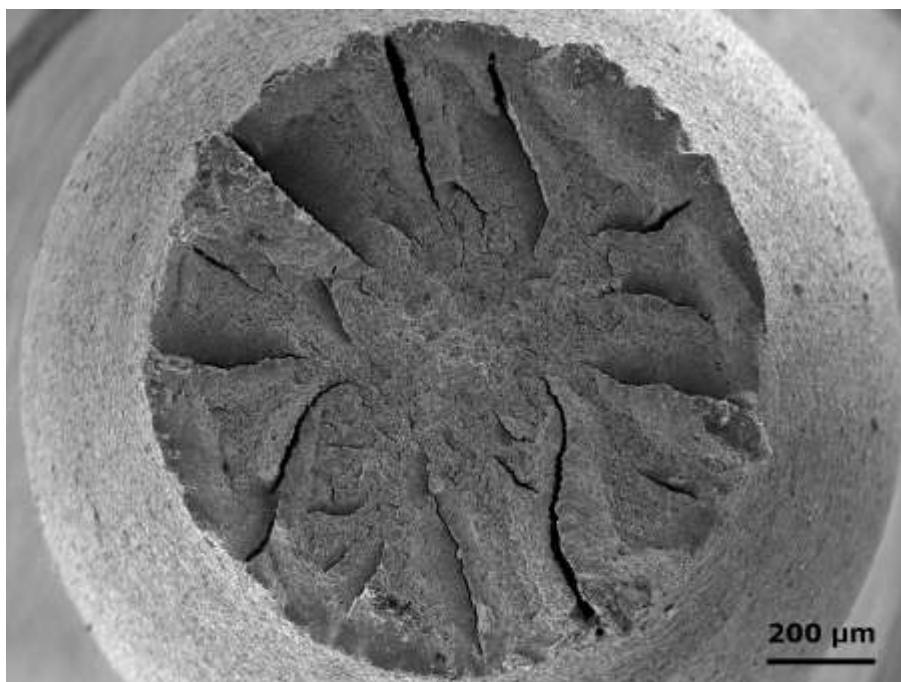
Obr. P.12: Lomová plocha po zkoušce tahem, základní stav (SEM).



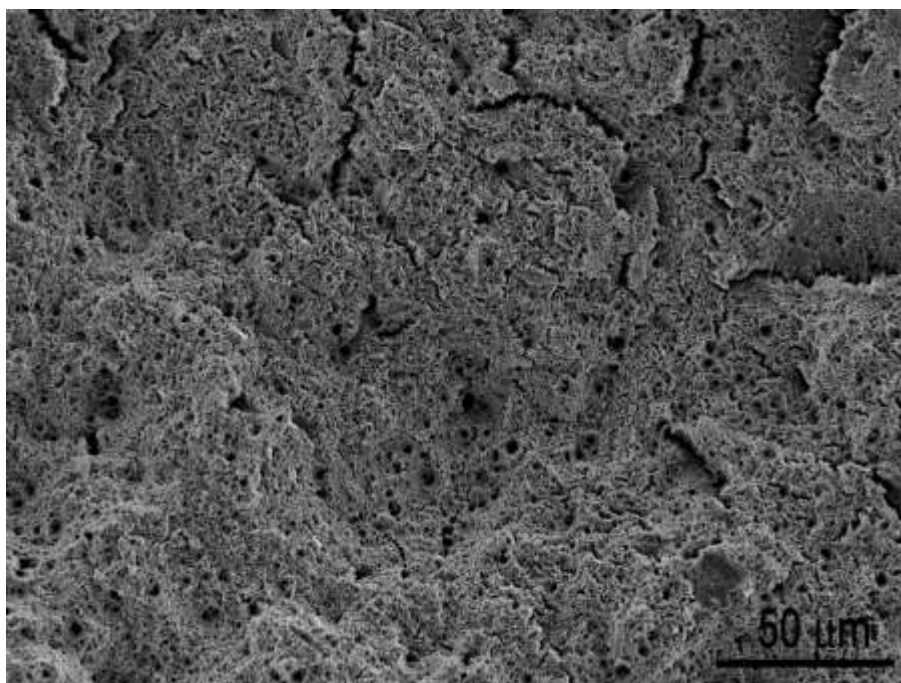
Obr. P.13: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po dlouhodobém žíhání, (SEM).



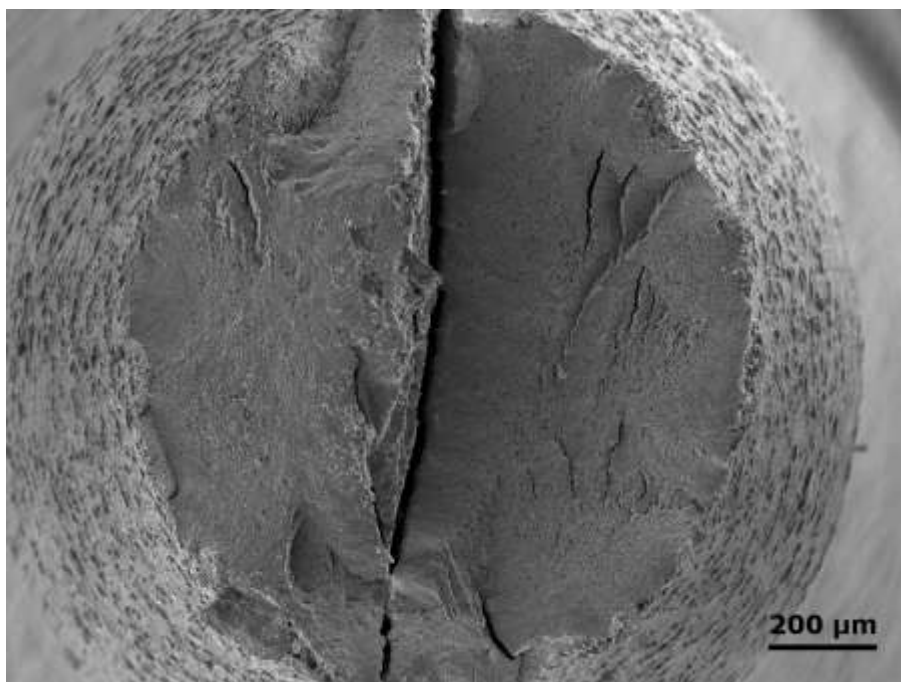
Obr. P.14: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po dlouhodobém žíhání (SEM).



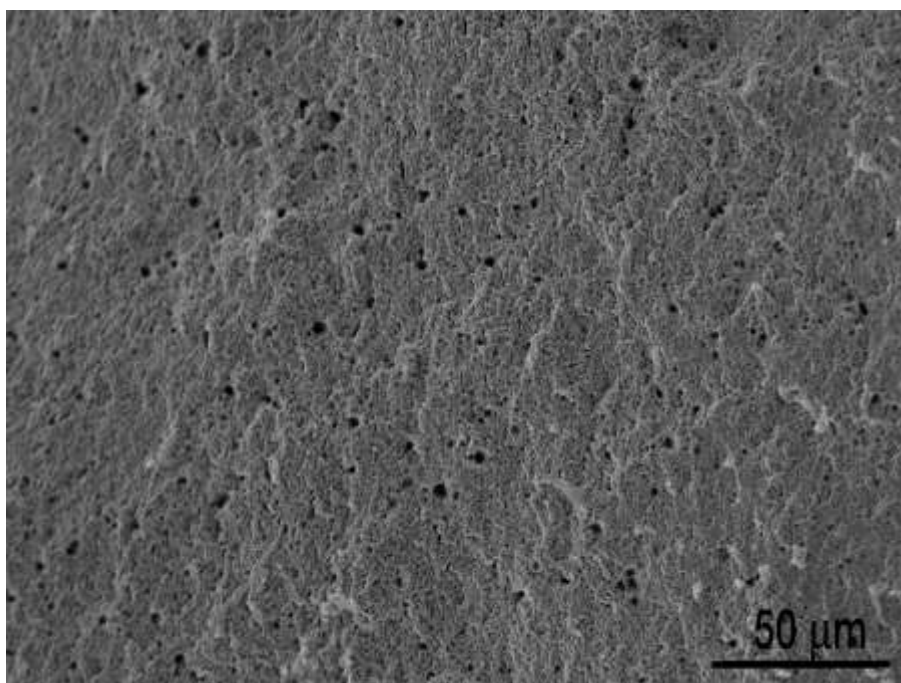
Obr. P.15: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po korozi v tekutém olovu (SEM).



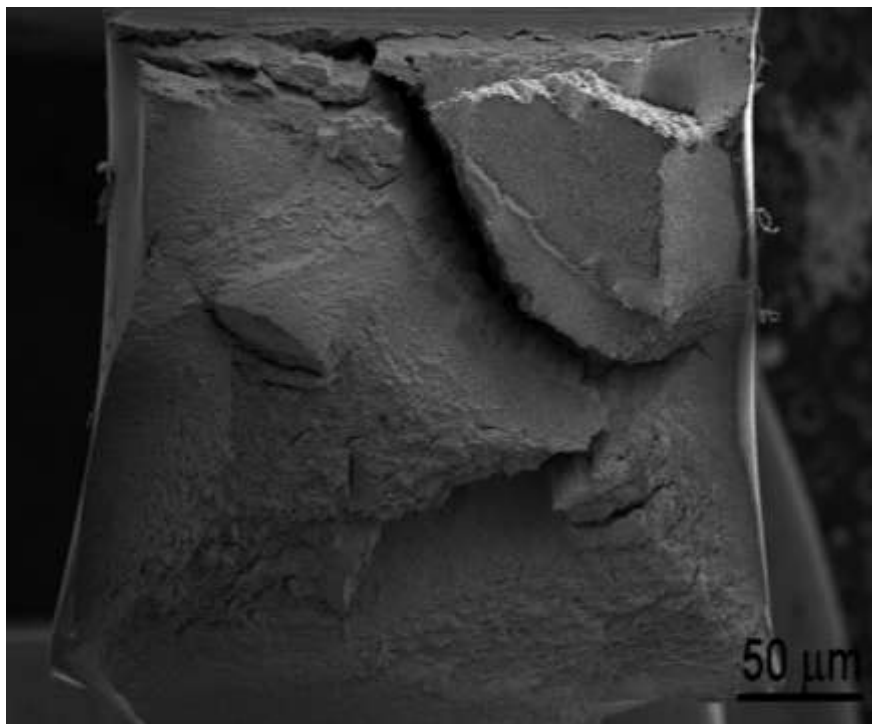
Obr. P.16: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po korozi v tekutém olovu (SEM).



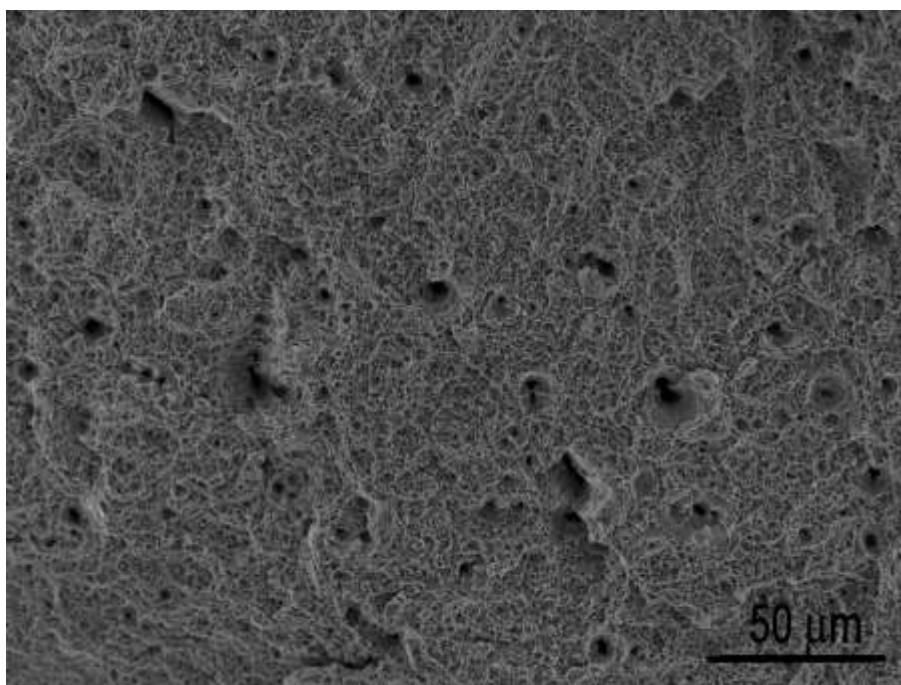
Obr. P.17: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po korozi v eutektiku olovo-bismut (SEM).



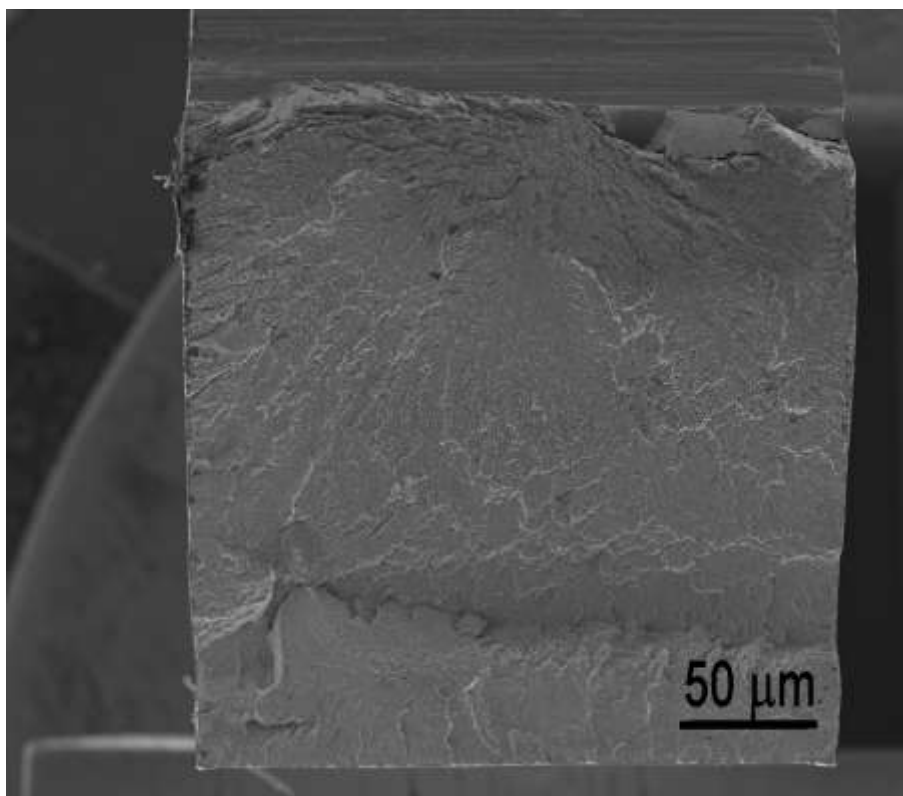
Obr. P.18: Lomová plocha po zkoušce tahem, stav po korozi v eutektiku olovo-bismut (SEM).



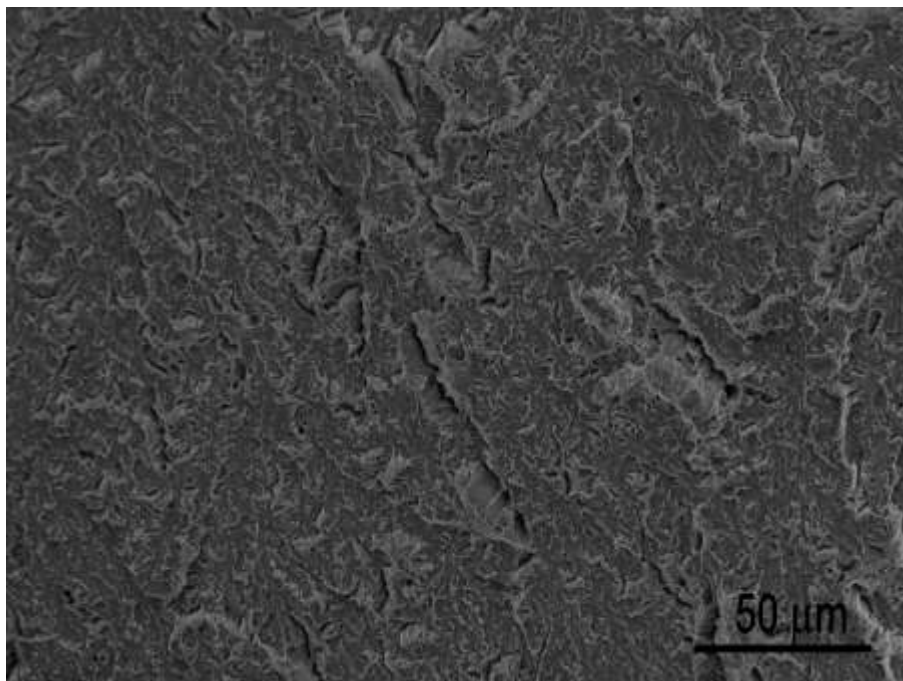
Obr. P.19: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 výchozí $\pm 20^{\circ}\text{C}$ (SEM).



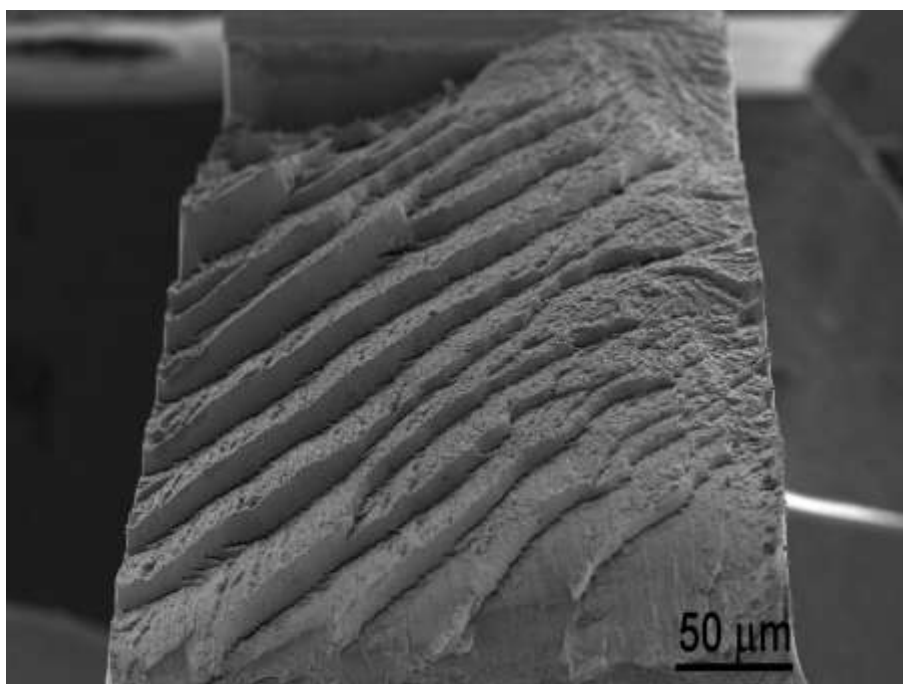
Obr. P.20: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 výchozí $\pm 20^{\circ}\text{C}$ (SEM).



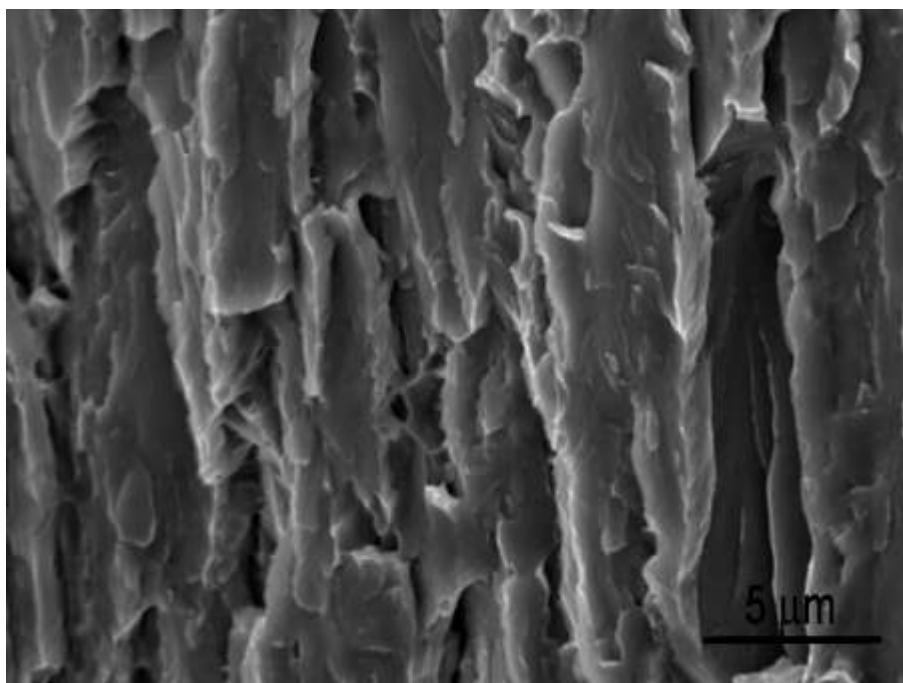
Obr. P.21: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 výchozí $\pm 180^{\circ}\text{C}$ (SEM).



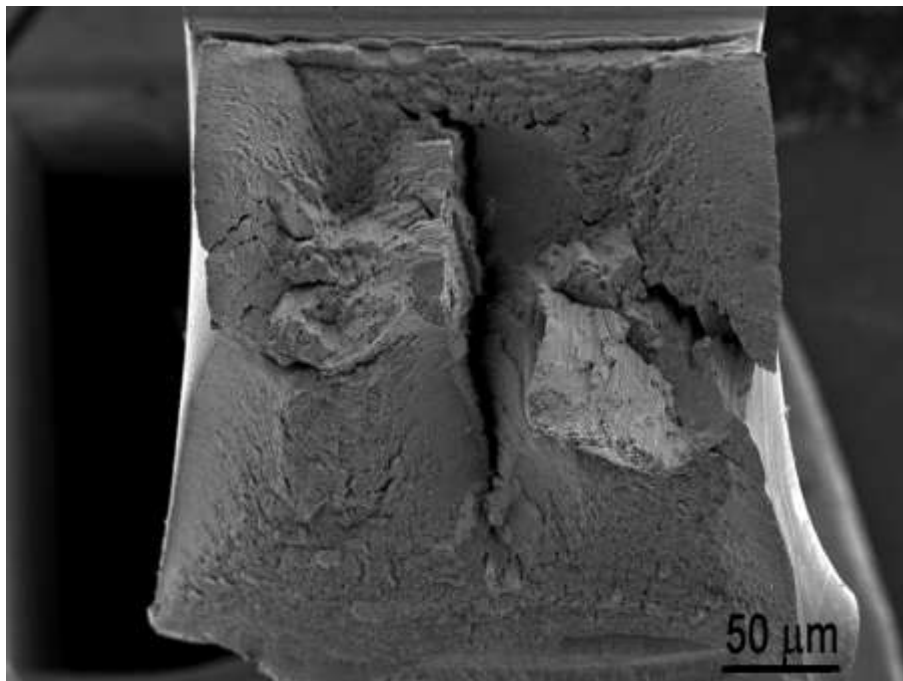
Obr. P.22: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 výchozí $\pm 110^{\circ}\text{C}$ (SEM).



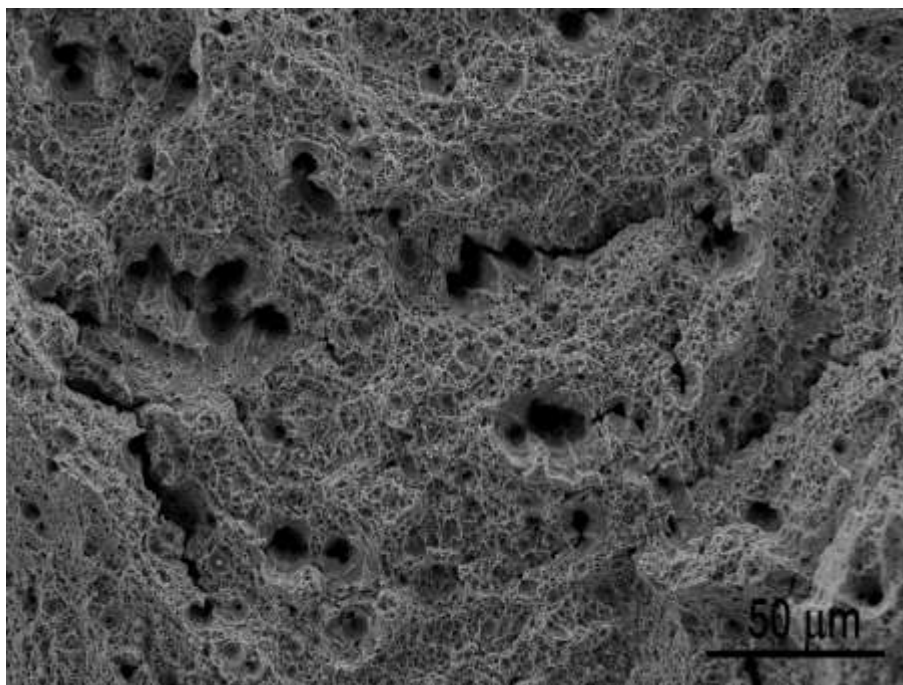
Obr. P.23: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 žíhaný $\pm 140^{\circ}\text{C}$ (SEM).



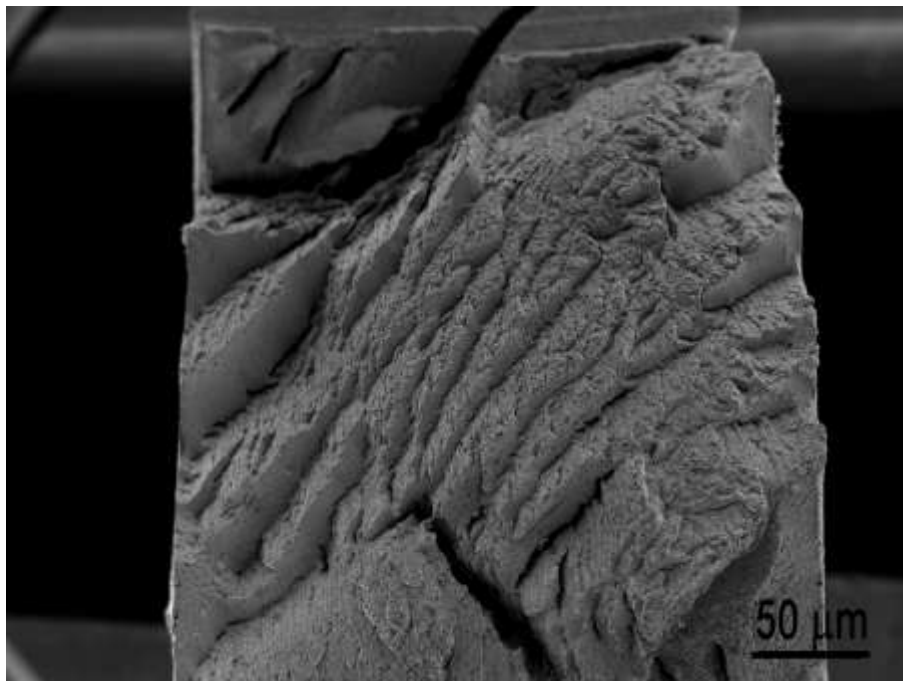
Obr. P.24: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 žíhaný $\pm 140^{\circ}\text{C}$ (SEM).



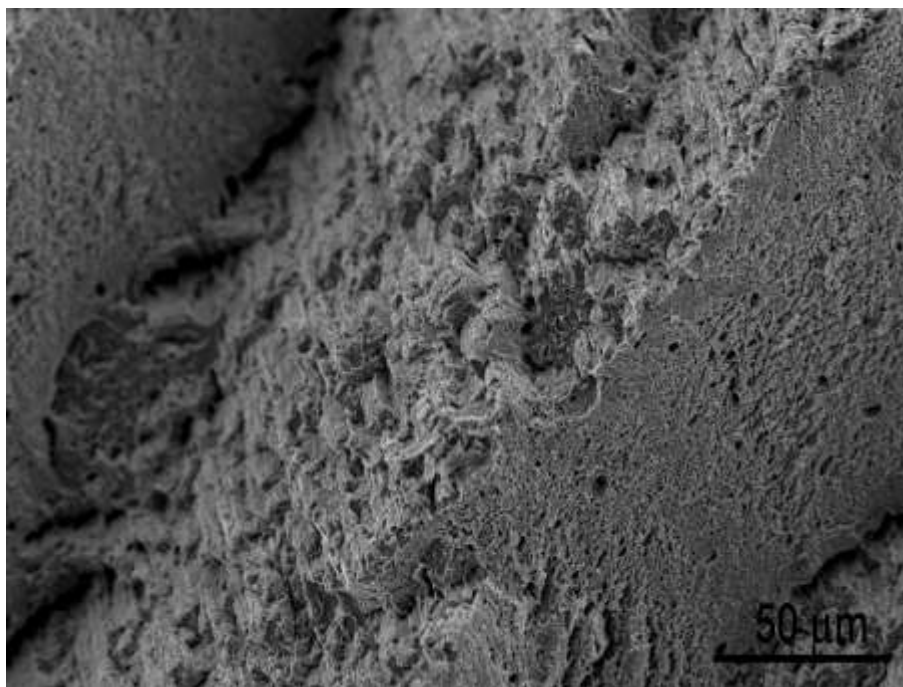
Obr. P.25: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 žíhaný $\pm 22^{\circ}\text{C}$. (SEM).



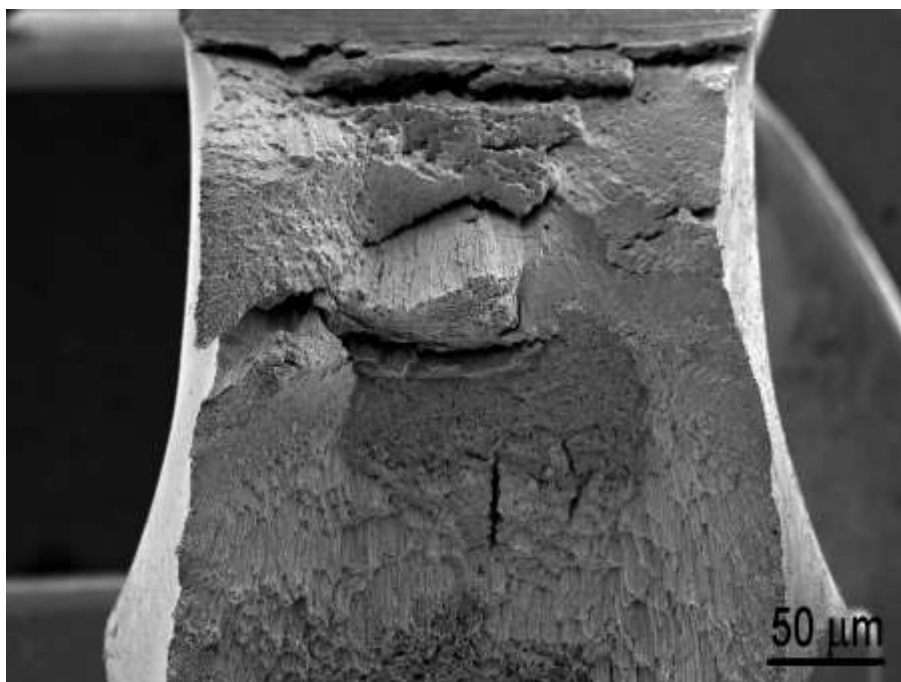
Obr. P.26: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 žíhaný $\pm 22^{\circ}\text{C}$ (SEM).



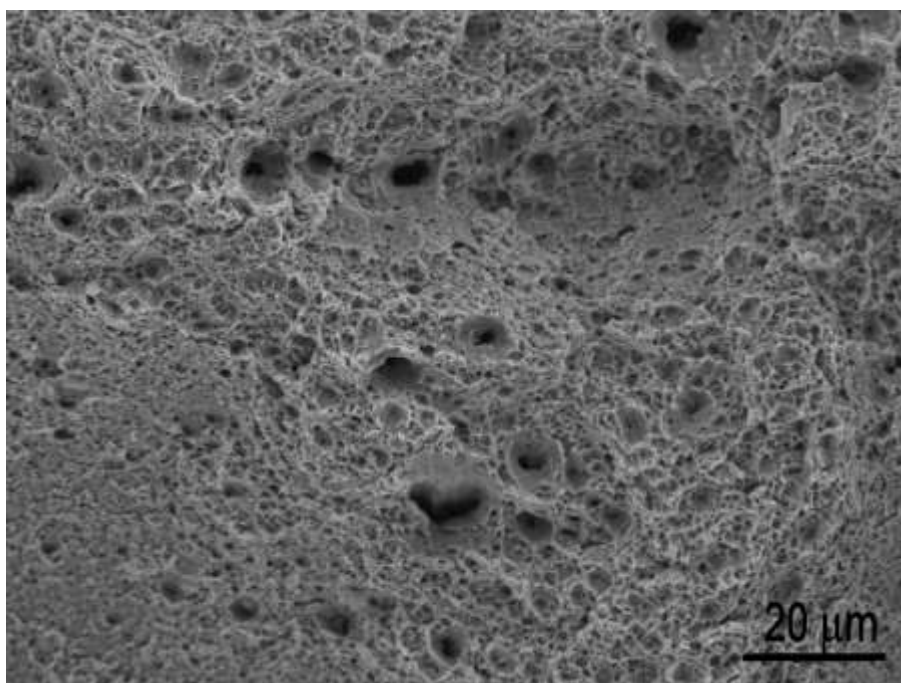
Obr. P.27: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb /-110°C.(SEM).



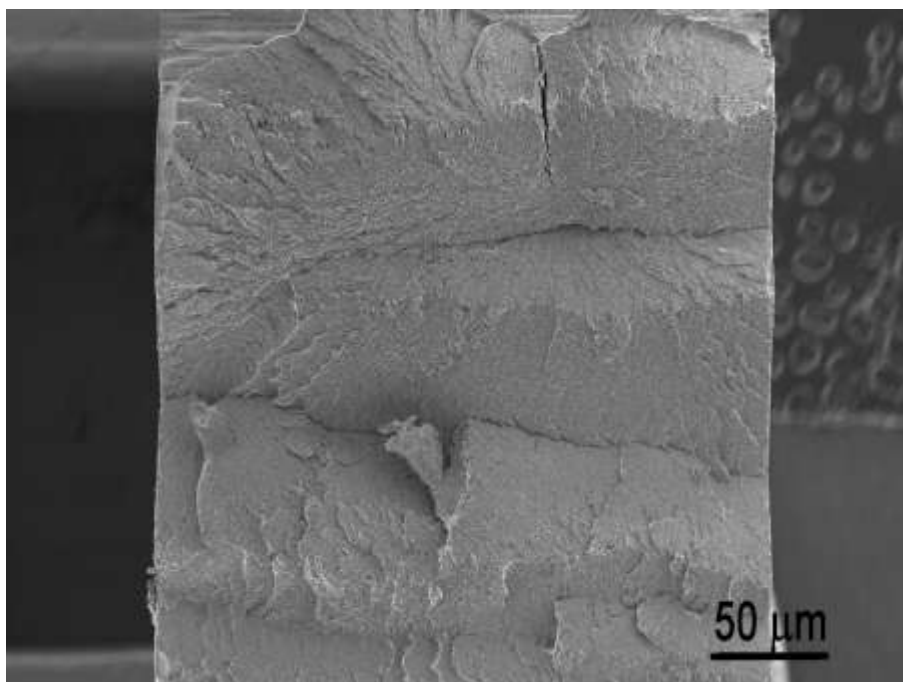
Obr. P.28: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb /-110°C (SEM).



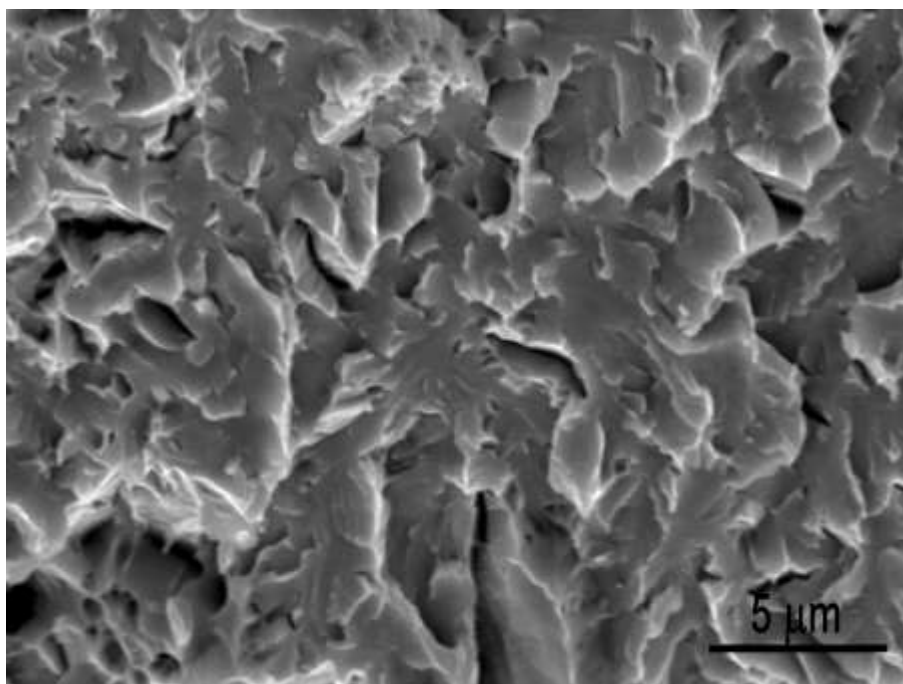
Obr. P.29: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb /+23°C (SEM).



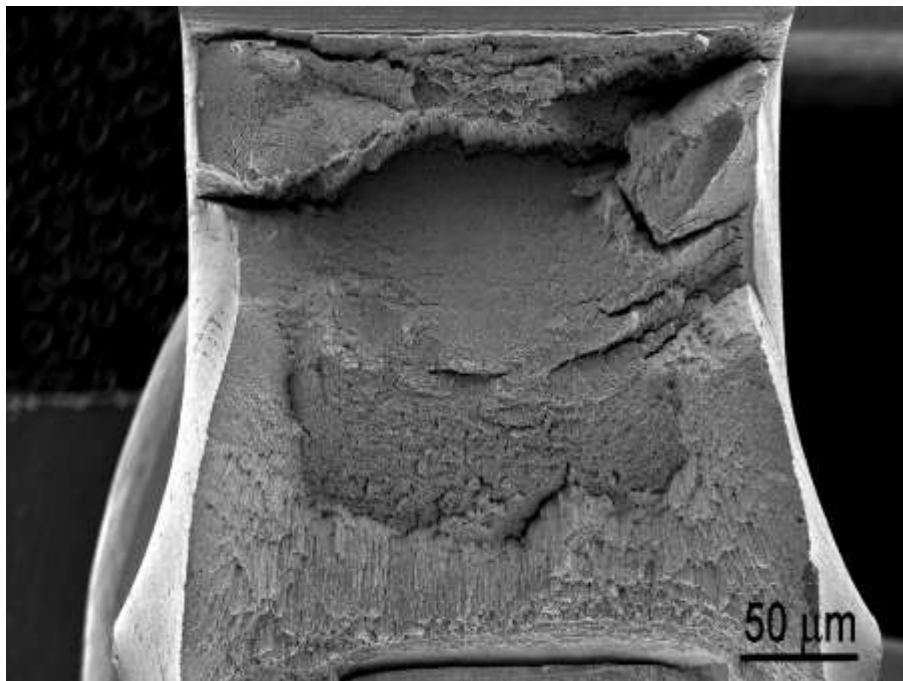
Obr. P.30: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb /+23°C (SEM).



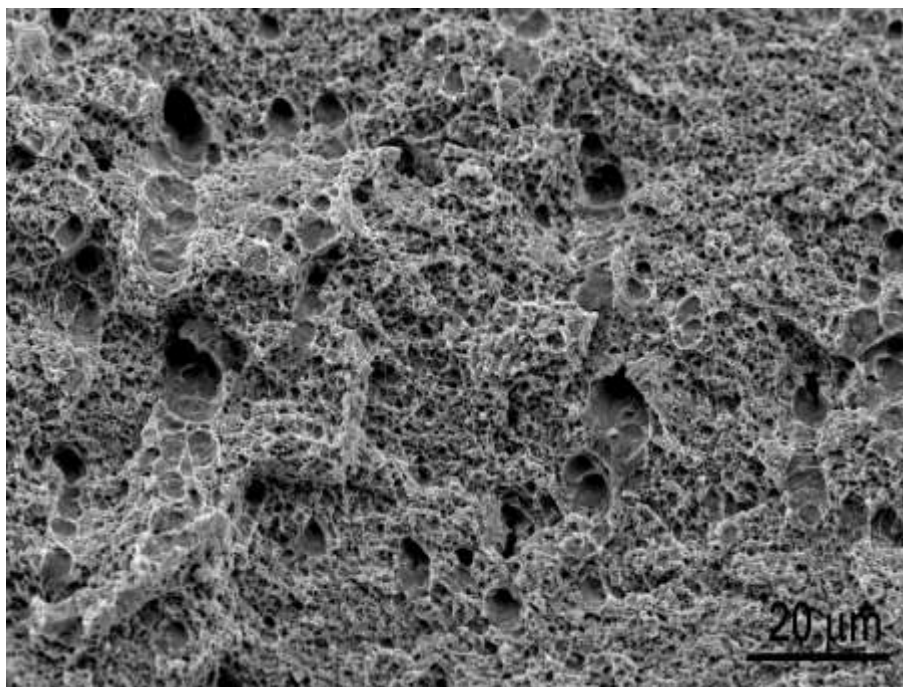
Obr. P.31: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -Bi /-140°C (SEM).



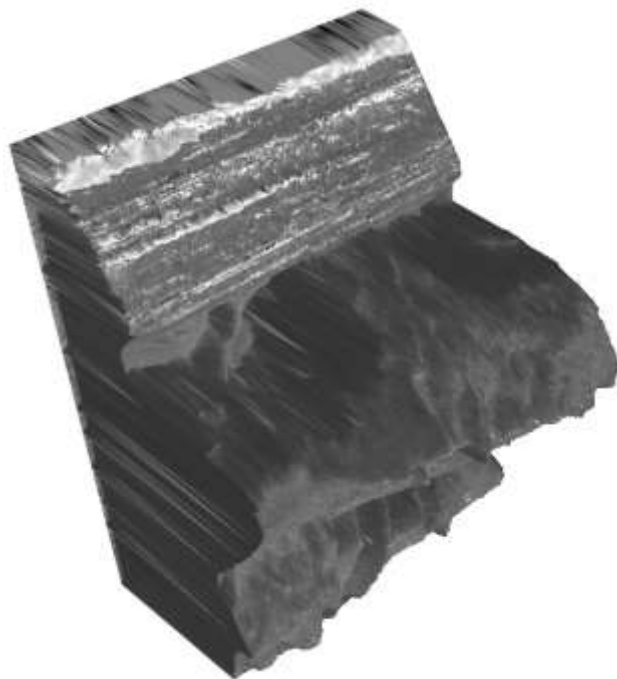
Obr. P.32: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -Bi /-140°C (SEM).



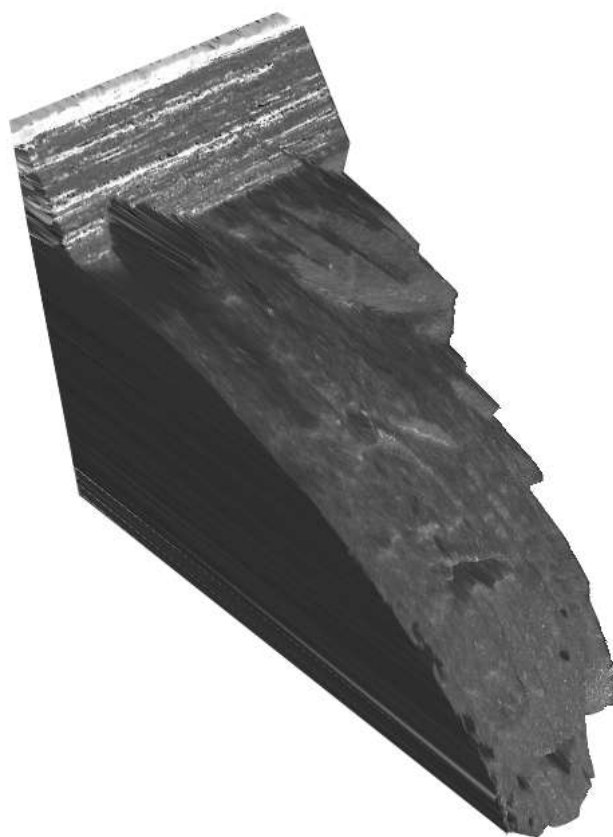
Obr. P.33: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -Bi /+23°C (SEM).



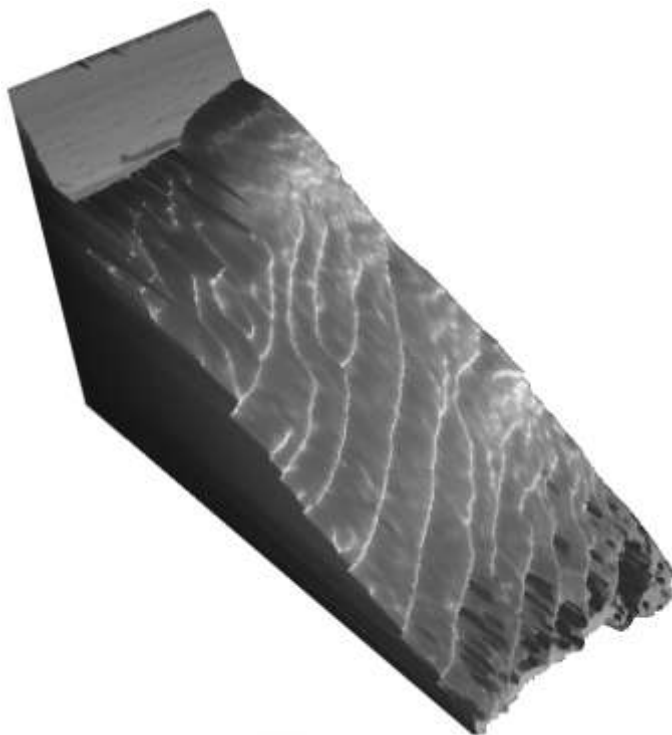
Obr. P.34: Lomová plocha po zkoušce rázem v ohybu ODM401 Pb -Bi /-40°C (SEM).



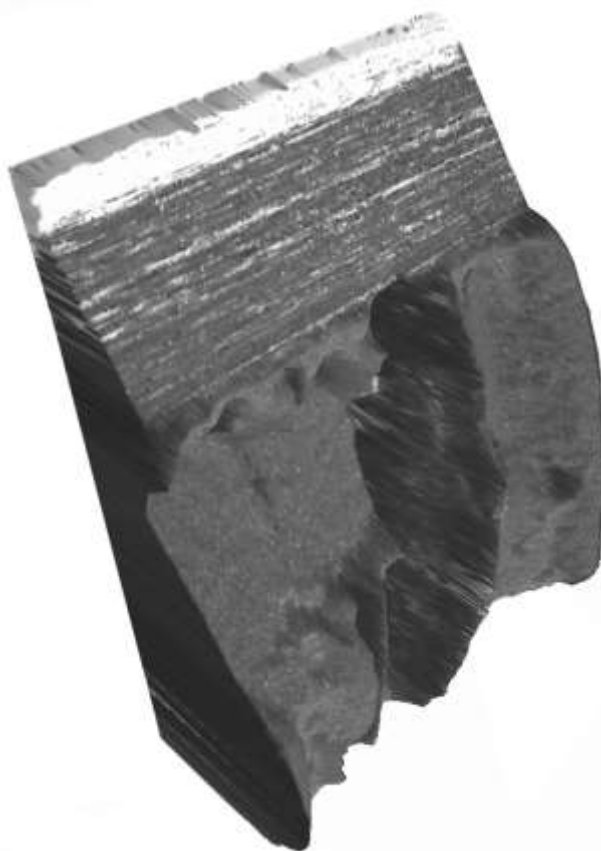
Obr.P.35: 3D snímek oceli ODM401 A.R. / -140°C.



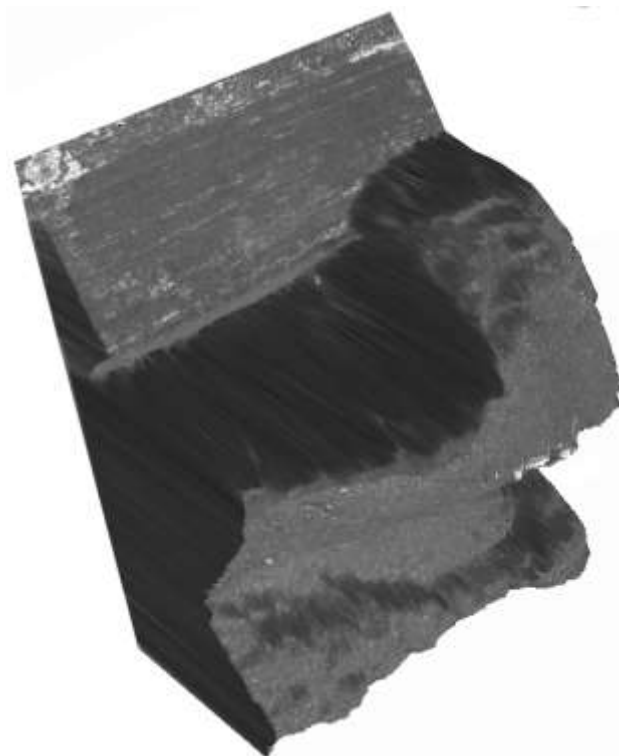
Obr. P.36: 3D snímek oceli ODM401 A.R. / -100°C.



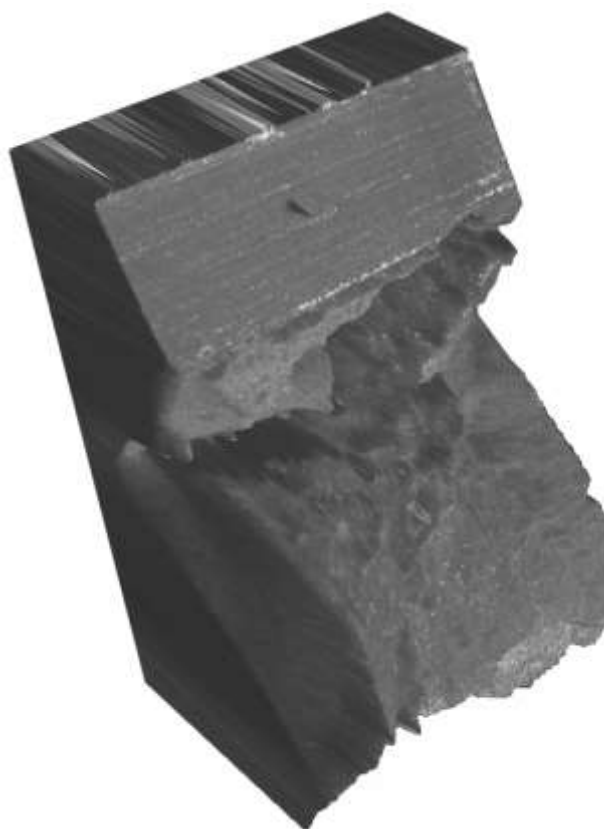
Obr. P.37: 3D snímek oceli ODM401 I.A. /-140°C.



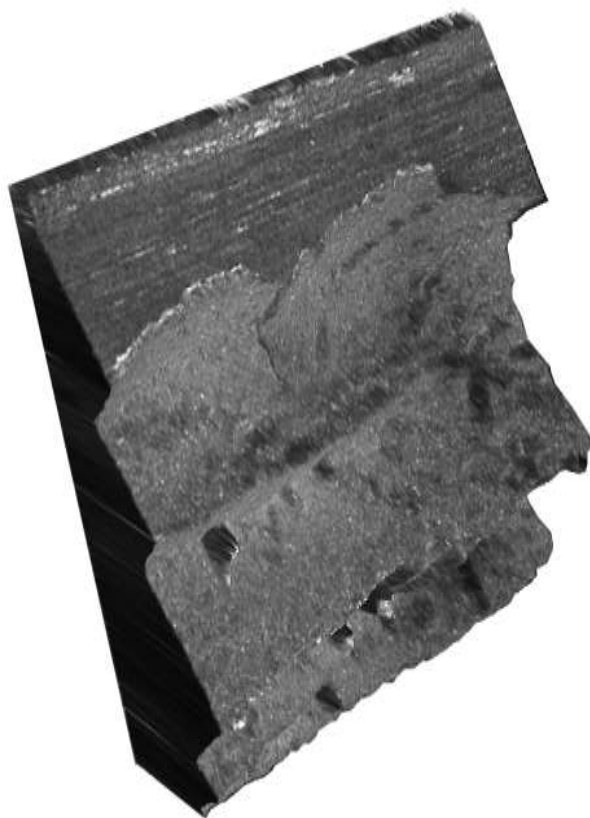
Obr. P.38: 3D snímek oceli ODM401 I.A. /-60°C.



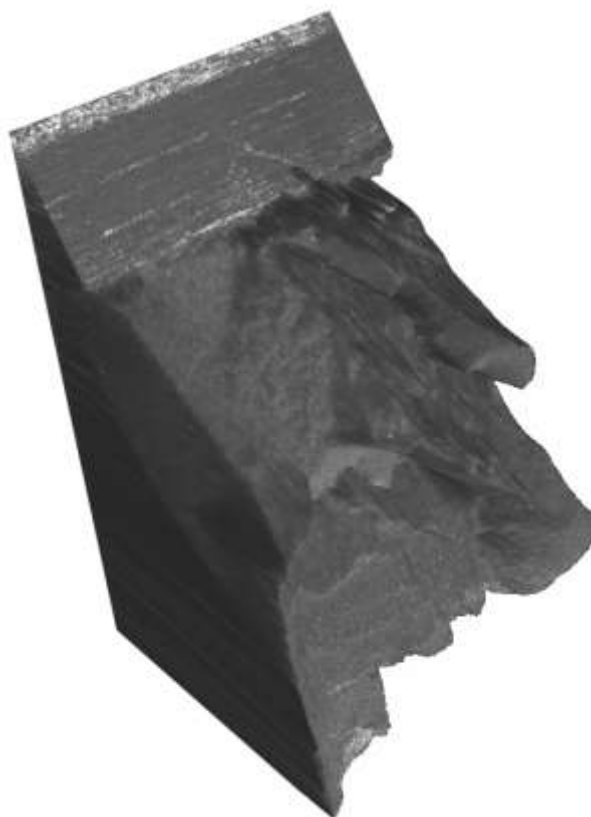
Obr. P.39: 3D snímek oceli ODM401 Pb /-140°C.



Obr. P.40: 3D snímek oceli ODM401 Pb /-60°C.



Obr. P.41: 3D snímek oceli ODM401 Pb-Bi /-140°C.



Obr. P.42: 3D snímek oceli ODM401 Pb-Bi /-40°C.